

---

# Untersuchungen zur Tribologie von ta-C-Schichten bei Schmierung mit mehrwertigen Alkoholen und C18-Fettsäuren

---

## **Geschmierte tribologische Untersuchungen auf ta-C-Schichten und Oberflächenanalytik zur Aufklärung der Ursachen für niedrige Reibwerte**

Zur Erlangung des Grades eines Doktors der Naturwissenschaften

(Dr. rer. nat.)

genehmigte Dissertation von Svenja Katharina Bachmann (M.Sc.) aus Essen

Tag der Einreichung: 30.03.2017

Tag der Prüfung: 15.09.2017

Darmstadt, 2017 – D 17

1. Gutachten: Prof. Dr. rer. nat. Robert W. Stark
2. Gutachten: Prof. Dr.-Ing. Karsten Durst



TECHNISCHE  
UNIVERSITÄT  
DARMSTADT

Fachbereich Material- und  
Geowissenschaften  
Physics of Surfaces

Untersuchungen zur Tribologie von ta-C-Schichten bei Schmierung mit mehrwertigen Alkoholen und C18-Fettsäuren  
Geschmierte tribologische Untersuchungen auf ta-C-Schichten und Oberflächenanalytik zur Aufklärung der Ursachen für niedrige Reibwerte

Genehmigte Dissertation von Svenja Katharina Bachmann (M.Sc.) aus Essen

1. Gutachten: Prof. Dr. rer. nat. Robert W. Stark
2. Gutachten: Prof. Dr.-Ing. Karsten Durst

Tag der Einreichung: 30.03.2017

Tag der Prüfung: 15.09.2017

Darmstadt, 2017 – D 17



---

**Selbstständigkeitserklärung**

---

Hiermit versichere ich, die vorliegende Dissertation ohne Hilfe Dritter nur mit den angegebenen Quellen und Hilfsmitteln angefertigt zu haben. Alle Stellen, die aus Quellen entnommen wurden, sind als solche kenntlich gemacht. Diese Arbeit hat in gleicher oder ähnlicher Form noch keiner Prüfungsbehörde vorgelegen.

München, den 18. Oktober 2017

---

(Svenja Bachmann)



---

## Kurzfassung

Aufgrund der steigenden Vorgaben, CO<sub>2</sub>-Emissionen einzusparen, nimmt das Interesse an reibungs- und verschleißarmen Hartstoffschichten zu. Diamant-ähnliche Kohlenstoffschichten bieten das Potential sowohl Reibung als auch Verschleiß zu reduzieren. Die Schichten sind sehr vielfältig in ihren Eigenschaften, allerdings müssen die Wechselwirkungen von Schmierstoffen mit den Schichten besser verstanden werden, um das Potential der Schichten nutzen zu können.

Die Arbeit beschäftigt sich mit der Tribologie von wasserstofffreien tetragonalen amorphen Kohlenstoffschichten (ta-C). Als Gegenkörpermateriale wird 100Cr6-Stahl verwendet. Es werden verschiedene mehrwertige Alkohole (Ethylenglykol, Glycerol, DL-Threitol) und Carbonsäuren (Stearin-, Öl-, Elaidin-, Linol-, Linolensäure) untersucht, da beide Schmierstoffgruppen Reibwerte unter 0,1 ermöglichen (Ultra-Low Friction Bereich). Während bei Schmierung mit den Alkoholen kein Verschleiß beobachtet wird, wird bei Schmierung mit Carbonsäuren ein hoher Verschleiß beobachtet.

Die Untersuchungen liefern damit einen Beitrag zu einem besseren Verständnis der tribologischen Eigenschaften von ta-C-Schichten.

Dazu werden tribologische Versuche an einem Schwing-Reib-Verschleiß Tribometer (Oszillation) und mit einer Tribologie-Messzelle (Rotation) durchgeführt. Des Weiteren werden Methoden zur mechanisch-technologischen Schichtcharakterisierung verwendet: Kallottenschleifverfahren, Nanoindentation und Rockwell-Eindringprüfung. Außerdem wird die Morphologie optisch und elektronenoptisch analysiert (Auflicht-, Konfokal- und Elektronenmikroskopie). In ausgewählten Fällen wird die Oberfläche mittels Rasterkraftmikroskopie untersucht (Morphologie, Rauheit) und die Reibwerte mit der Lateralkraftmikroskopie gemessen. Mittels Sekundärionenmassenspektrometrie werden Anlagerungen im Bereich der Reibspur nachgewiesen. Ausgewählte Gegenkörper werden mit der Röntgenphotoelektronenspektroskopie untersucht. Das Benetzungsverhalten wird mittels Kontaktwinkelmessungen analysiert. Änderungen in der Bindungscharakteristik werden im Transmissionselektronenmikroskop mit Hilfe der Elektronenenergieverlustspektroskopie detektiert.

Das tribologische Screening der Schmierstoffe zeigt ein für ta-C-Schichten charakteristisches Reibwert-Druck-Verhältnis. Mit sinkender Druck sinken die Reibwerte. Außerdem fällt bei Schmierung mit Ethylenglykol ein spontanes Abfallen des Reibwerts auf, was für die anderen untersuchten mehrwertigen Alkohole nicht der Fall ist. Dieser Reibwertabfall wird genutzt, um Anlagerungen in der Reibspur mit Reibwertniveaus korrelieren zu können. Dazu werden isotoopenmarkierte Schmierstoffe verwendet. Zwar können nach dem Reibwertabfall mehr Anlagerungen nachgewiesen werden als vor dem Abfall, da aber auch auf der tribologisch unbelasteten Schicht Anlagerungen nachgewiesen werden, kann der Reibwertabfall nicht allein durch die Anlagerung von Hydroxylgruppen erklärt werden. Die Anlagerung von Hydroxylgruppen wird als Mechanismus für die Reibungsreduzierung angeführt, da dadurch geringe van-der-Waals-Kräfte zwischen den terminierten Oberflächen und den Schmierstoffmolekülen wirken, was die Ausbildung anderer chemischer Bindungen verhindern und damit die Reibung reduzieren kann. Auf den Gegenkörpern wird vor den Messungen weniger Kohlenstoffanlagerung nachgewiesen als nach dem Versuch, was auf die Bildung einer Transferschicht oder auf die Anlagerung von Schmierstofffragmenten hindeutet. Allerdings korrelieren die Reibwertniveaus nicht mit dem angelagerten Kohlenstoff.

Plasmapbehandelte Schichten bieten die Möglichkeit, die Wechselwirkung der Schicht mit dem Schmierstoff zu modifizieren, wodurch insbesondere die Einlaufzeit reduziert werden kann.

Nach der tribologischen Belastung sind in der Schicht strukturelle Veränderungen nach-

---

weisbar. Bei Glycerol-Schmierung bewirkt die Selbstanpassung der Schicht eine Stabilitätssteigerung und die Schicht zeigt keine Verschleißerscheinungen. Bei Schmierung mit der ungesättigten Ölsäure bildet sich auf der ta-C-Schicht eine weichere amorphe Kohlenstoffschicht aus, die jedoch keine verschleißreduzierende Wirkung hat. In den Schmierstoffen werden nach den tribologischen Versuchen amorphe, parakristalline und kristalline Verschleißpartikel nachgewiesen. Versuche auf unterschiedlich harten ta-C-Schichten (Variation  $sp^2/sp^3$ -Gehalt) zeigen den erhöhten Gegenkörperverschleiß auf härteren Schichten, wodurch die finalen Effektivreibungswerte auf harten Schichten niedriger sind als auf weichen.

---

## Abstract

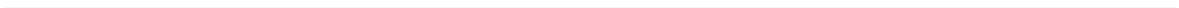
The interest of hard coatings with low wear and friction properties increases, owing to the increasingly stringent regulations relating to the emission of carbon dioxide. Diamond-like carbon coatings have the potential to reduce friction and wear. However, in order to use the entire potential, the interaction of lubricants and coatings has to be understood in detail in order to develop adapted lubricants.

The framework of the Thesis is the investigation of the tribological properties of hydrogen free tetrahedral amorphous carbon films (ta-C). As counter-body material 100Cr6-steel is used. Different polyhydric alcohols (ethylene glycol, glycerol, DL-threitol) and carbon acids (stearic-, oleic-, elaidic-, linoleic-, linolenic acid) are studied, since both types of lubricant offer the possibility to reach friction coefficients below 0.1 (ultra-low friction). However, when lubricating with polyhydric alcohols almost no wear can be detected while the lubrication with fatty acids leads to high wear. This work, thus contributes to a better understanding of the tribological properties of ta-C-coatings.

Therefore, tribological studies are performed on a ball-on-disc apparatus (oscillation) and on a tribological-measuring-cell (rotation). Furthermore, methods for the investigation of the coating parameters are used: Calotte-grinding, nanoindentation and Rockwell-penetration-test. The morphology is investigated optically and electron-optically (incident light microscope, confocal microscope, electron microscope). In selected cases, the surface is analyzed by atomic force microscopy (morphology, roughness) and friction coefficients are measured in lateral force microscopy mode. By secondary ion mass spectrometry adsorbates in the wear track or on the counter-bodies can be detected. The wetting behavior is studied by contact angle measurements. Selected counter-bodies are analyzed by X-ray photoelectron spectroscopy. Changes in the binding structure of the carbon matrix are analyzed by transmission electron microscopy and electron energy loss spectroscopy.

The tribological screening shows a characteristic friction-pressure-relation which cannot be explained by contact mechanics and which seems to be typical for ta-C-coatings. The friction coefficients decrease with decreasing pressure. A drop of friction is observed while lubricating with ethylene glycol without changing the experimental parameter, which is not observed for other polyhydric alcohols. This drop of friction is used to correlate the adsorbates with the two friction levels. Therefore, lubricants labeled with isotopes are used. Based on the results, more adsorbates can be detected in the wear track after the drop of friction. However, since even in the unworn area of the sample adsorbates can be detected, the drop of the friction coefficient cannot be due to the hydroxylation of the surface. The adsorption of hydroxyl groups is believed to be a process leading to low friction, since between a hydroxylated surface and the lubricant molecules low van-der-Waals-interactions prevent other chemical bindings between the counter-bodies which enable low friction coefficients. On the counter-bodies more carbon is detected after the experiments. This might indicate the presence of a transfer-layer or the adsorption of fragments of the lubricant, whenever the carbon adsorption does not correlate with the observed levels of friction coefficients. Plasma treated ta-C-surfaces show the possibility of reducing the required time of the running-in period. The coatings show structural changes after the tribological strain. In the case of glycerol lubrication, the self-adaption of the coating might result in an increase of the coating stability since no wear can be detected. During oleic acid lubrication, a softer amorphous carbon coating is formed on the ta-C-coating, whenever this third body formation is not able to reduce further wear of the coating. The analysis of the lubricants after tribological experiments shows amorphous, para-crystalline and crystalline particles. Experiments on ta-C-coatings with different hardness, adjusted by different  $sp^2/sp^3$ -ratios, show the higher wear of the counter-bodies on harder coatings resulting in a reduction of the effective friction coefficients.

---



---

## Inhaltsverzeichnis

---

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
1.1	Motivation . . . . .	1
1.2	Einführung . . . . .	1
1.3	Zielsetzung und Aufbau der Arbeit . . . . .	3
<b>2</b>	<b>Grundlagen</b>	<b>5</b>
2.1	Tribologisches System . . . . .	5
2.2	Physikalische Grundlagen intermolekularer Wechselwirkungen . . . . .	6
2.3	Kontaktmechanik . . . . .	8
2.4	Reibung in Abhängigkeit des Bewegungszustands . . . . .	10
2.5	Reibungszustände in geschmierten Systemen . . . . .	10
2.6	Verschleißmechanismen . . . . .	13
2.7	Amorphe Kohlenstoffschichten . . . . .	14
2.8	Der Einfluss von Adsorption auf das tribologische Verhalten . . . . .	16
2.9	Dritter Körper auf amorphen Kohlenstoffschichten . . . . .	17
2.10	Superlubricity . . . . .	17
<b>3</b>	<b>Methoden</b>	<b>19</b>
3.1	Präparationsmethoden . . . . .	19
3.2	Analyse von Mechanik und Morphologie der Schichten . . . . .	21
3.3	Untersuchung der tribologischen Eigenschaften . . . . .	25
3.4	Physikalisch-Chemische Oberflächen- und Schichtanalytik . . . . .	28
<b>4</b>	<b>Materialien</b>	<b>37</b>
4.1	Stahlsubstrate und Gegenkörper . . . . .	37
4.2	DLC-Schichten . . . . .	38
4.3	Schmierstoffe . . . . .	40
<b>5</b>	<b>Ergebnisse und Diskussion</b>	<b>43</b>
5.1	Gliederung . . . . .	43
5.2	Allgemeines . . . . .	43
5.3	Variation des Schmiermediums . . . . .	45
5.4	Anlagerungen auf Oberflächen . . . . .	68
5.5	Hybridisierungszustand der ta-C-Schicht . . . . .	98
<b>6</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>111</b>
	<b>Anhang</b>	<b>i</b>
<b>A</b>	<b>Weitere Ergebnisse</b>	<b>i</b>
A.1	Allgemeines . . . . .	i
A.2	Referenzversuche . . . . .	ii
A.3	Variation des Schmiermediums . . . . .	vi
A.4	Anlagerungen auf Oberflächen . . . . .	xiii
A.5	Hybridisierungszustand der ta-C-Schicht . . . . .	xxii

**Literaturverzeichnis**

**xxvii**

**Lebenslauf**

**xxxix**

**Danksagung**

**xli**



---

## 1 Einleitung

---

---

### 1.1 Motivation

---

Mit steigendem Weltenergiebedarf wächst zunehmend der Wunsch, Energieverluste zu minimieren. Reibung ist eine der größten Quellen für Energieverluste und bezogen auf den Automobilsektor eine Ursache für umweltbelastende Emissionen. So ist ein Drittel des weltweiten Primärenergiebedarfs auf Reibungsprozesse zurückzuführen und 80 % von Komponentenversagen das Resultat von Verschleißmechanismen [1]. Damit bietet die Reduzierung von Reibung und Verschleiß ein großes Potential zur Reduzierung von CO<sub>2</sub>-Emissionen. Einen guten Überblick über den globalen Energieverbrauch durch Reibung in Personenkraftwagen geben Holmberg et al. [2]. Sie zeigen außerdem Lösungsstrategien auf, wie z.B. den Einsatz von niederviskosen Ölen, Reifendesign oder den Einsatz von hochentwickelten Beschichtungen.

Um die Industrie für die Reduzierung von Emissionen in die Pflicht zu nehmen, wurden von der Europäischen Union Emissionszielwerte eingeführt. Dies bedeutet, dass beim Überschreiten der Emissionszielwerte Strafzahlungen von den Unternehmen zu leisten sind. Für das Jahr 2015 lag der CO<sub>2</sub>-Zielwert bei 130 g km<sup>-1</sup> [3]. Für die Berechnung der Emissionen wird die Fahrzeugflotte des gesamten Unternehmens betrachtet. Bis zum Jahre 2020 verschärft sich der Zielwert auf 95 g km<sup>-1</sup>. Außerdem sind die Strafzahlungen abhängig von der konkreten Zielverfehlung, was bedeutet, dass die zu leistende Strafzahlung mit jedem Gramm Überschreitung höher wird. Seit dem Jahr 2015 wird für die Berechnung der CO<sub>2</sub>-Emissionen die gesamte Fahrzeugflotte berücksichtigt. Davor stieg der Anteil der berücksichtigten Fahrzeuge sukzessive.

Eine Möglichkeit, die Emissionszielwerte zu erreichen, ist die Umstellung auf elektrifizierte Antriebe, wodurch die Emissionen der Gesamtflotte sinken. Zusätzlich werden bei den Automobilherstellern verschiedene Maßnahmen umgesetzt, wie z.B. intelligenter Leichtbau. Ein weiterer wichtiger Stellhebel für eine Reduzierung von Emissionen ist, wie bereits erwähnt, die Reduzierung der Reibung, um damit die Energieeffizienz zu steigern. Auch vermeintlich teure Beschichtungen werden in der Automobilbranche interessant, um Strafzahlungen zu vermeiden oder zu reduzieren. Durch den gezielten Einsatz von Beschichtungen können die Lebensdauer und der Schmierstoffverbrauch reduziert werden, was auch für zukünftige Antriebssysteme von großer Bedeutung ist.

---

### 1.2 Einführung

---

Als Oberbegriff für Reibung, Schmierung und Verschleiß dient der Begriff Tribologie. Dieser wurde erstmals 1966 von H. Peter Jost verwendet, der auf die damit verbundenen Ausgaben hinwies [4].

Diamant-ähnliche Kohlenstoffschichten (engl. diamond-like carbon, DLC) weisen zahlreiche Eigenschaften auf, die für technische Anwendungen von großer Bedeutung sind. Dabei kann ausgenutzt werden, dass die Eigenschaften der DLC-Schichten stark variieren können. So hängen sie beispielsweise vom Hybridisierungsverhältnis des Kohlenstoffs (sp<sup>2</sup>/sp<sup>3</sup>) ab. Zusätzlich können die Schichten auch mit Metallen und Nichtmetallen dotiert werden. Aufgrund dieser vielfältigen Erscheinungsformen und damit verbundenen variablen Eigenschaften sind die Schichten für zahlreiche weitere Anwendungen von großem Interesse. In Tabelle 1.1 sind neben den verschiedenen Arten von DLC-Schichten einige wesentliche

## 1.2 Einführung

**Tabelle 1.1:** DLC-Schichten: Varianten-Vielfalt, Eigenschaften und Anwendungsbeispiele.

DLC-Beschichtungen		
Varianten	Eigenschaften	Anwendungen
a-C	Hohe Härte [5–8]	Automotive Anwendungen [9–12]
a-C:H	Niedrige Reibung [6, 9, 13–15]	Speichermedien [9, 16–18]
ta-C	Wenig Verschleiß [6, 9, 14, 15]	Elektrochemie [19–22]
ta-C:H	Variabler elektrischer Widerstand [7, 12]	Korrosionsschutz [7, 23, 24]
a-C:H:Me	Chemisch inert [8, 23]	Biomedizin [7, 25]
a-C:H:X	Thermisch stabil [26]	Optische Fenster [7, 9]
	Biologisch kompatibel [9, 27]	Isolationsschichten [7]

Eigenschaften und Anwendungen dargestellt.

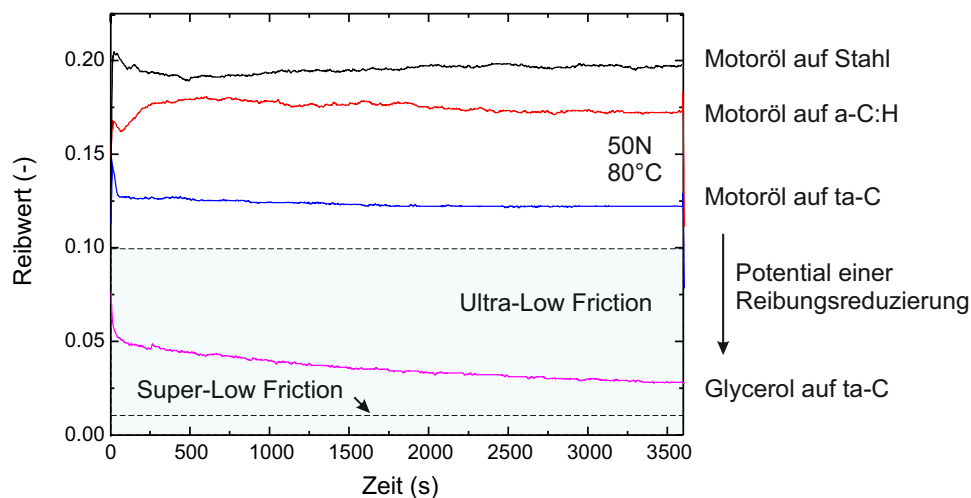
Unter anderem zeichnen sich die Schichten durch eine hohe mechanische und chemische Stabilität aus. Außerdem bieten sie die Möglichkeit, Reibung und Verschleiß zu reduzieren. Aufgrund des steigenden Interesses an verschleißbeständigen und reibungsarmen Hartstoffschichten für industrielle Anwendungen, wie z.B. Komponenten im Antriebsstrang, steigt das Interesse einer Industrialisierung von DLC-Schichten. DLC-Schichten (in der Regel wasserstoffhaltige DLC-Schichten) kommen auch bereits in einigen Anwendungen zum Einsatz wie z.B. Einspritzpumpen, Zahnradpaarungen, Gleitlagern oder auf Kolbenringen [28–30], aber auch für weitere Anwendungen wie z.B. im Bereich der Biomedizin oder Elektrochemie (vgl. Tabelle 1.1).

In der Wissenschaft werden Reibwerte im Bereich 0,01 bis 0,1 als Ultra-Low Friction bezeichnet. Superlubricity bedeutet laut Literatur-Definition, dass der Reibwert unter 0,01 liegt [13]. Der Effekt verschwindender Reibung wurde zunächst von Hirano und Shinjo [31–33] durch die Inkommensurabilität von atomar glatten Oberflächen erklärt. Experimentell wurde der Effekt auf Graphit erstmalig von Dienwiebel et al. 2004 [34] nachgewiesen. DLC-Schichten sind amorph, weshalb die Beobachtung, anders als bei Graphit, nicht direkt mit einer Inkommensurabilität erklärt werden kann. Stattdessen spielt die Oberflächenchemie und -physik eine große Rolle, weshalb die Wechselwirkung der Schmierstoffe mit den Oberflächen näher zu untersuchen ist.

Die Literatur liefert Erklärungsansätze für die tribologischen Eigenschaften von DLC-Schichten. Zum einen wird davon ausgegangen, dass es durch die tribologische Belastung zu Änderungen in der Bindungscharakteristik kommt [35–37], sodass die Beobachtungen damit zum Teil auf den Superlubricity-Effekt auf Graphit zurückgeführt werden können (vgl. Dienwiebel und Frenken und Meyer [38]). Außerdem werden die niedrigen Reibwerte durch die Anlagerung von funktionellen Gruppen, insbesondere Hydroxyl, erklärt, wodurch es zu einer Terminierung der Oberfläche kommt [13, 39–45]. Dies kann, aufgrund von niederenergetischen Wechselwirkungen von der terminierten Oberfläche und den Schmierstoffmolekülen, zu einem niedrigen Reibwert führen. Das Auftreten von niedrigen Reibwerten hängt deshalb stark vom verwendeten Schmiermedium ab. In Abbildung 1.1 ist exemplarisch das Potential der Reibungsreduzierung bei Verwendung von DLC-Schichten dargestellt. Es gibt verschiedene DLC-Schichten z.B. wasserstoffhaltige amorphe Kohlenstoffschichten (a-C:H) und etwas härtere wasserstofffreie tetragonale amorphe Kohlenstoffschichten (ta-C). Bei der Verwendung eines Motoröls kann bereits durch die Verwendung von a-C:H-Schichten eine Reibungsreduzierung erreicht werden. Allerdings zeigen a-C:H-Schichten zum Teil Verschleißprobleme bei der Verwendung von molybdänhaltigen Mo-

torölen [46–49]. Durch die Verwendung von ta-C-Schichten kann das Problem abgemildert oder sogar umgangen werden. Zudem kann die Reibung weiter reduziert werden. Allerdings sind noch deutlich niedrigere Reibwerte möglich, wenn Schmierstoffe, die für metallische Oberflächen optimiert wurden, auf diese Art von Beschichtung angepasst werden. Abbildung 1.1 zeigt das Potential bei Verwendung von Glycerol als Schmierstoff. Die Reibwerte sinken im Vergleich zum System Motoröl-Stahl um den Faktor Vier. Durch die Optimierung von Schmierstoffen ist jedoch noch eine weitere Reibungsreduzierung denkbar.

Das öffentlich geförderte Projekt PEGASUS II (Progressiver Energieeffizienz-Gewinn in Antriebssystemen durch Schichtwerkstoffe und Schmierstoffe) beschäftigt sich unter anderem mit der weiterführenden Industrialisierung von DLC-Schichten, um damit weitere CO<sub>2</sub>-Emissionen zu reduzieren. Dazu müssen die Reibungs- und Verschleißmechanismen auf diesen Schichten zunächst besser verstanden werden, wozu diese Arbeit einen Beitrag leistet.



**Abbildung 1.1:** Reibwerte verschiedener tribologischer Systeme gegen Stahl (eigene Messungen). Als Gegenkörper wurden 100Cr6-Stahlkugeln mit einem Durchmesser von 10 mm verwendet.

### 1.3 Zielsetzung und Aufbau der Arbeit

Ziel der Arbeit ist es, mit Hilfe von tribologischen Versuchen sowie mit diversen Oberflächen- und Schichtanalysemethoden das Auftreten sehr geringer Reibwerte auf DLC-Schichten bei Schmierung mit mehrwertigen Alkoholen und C18-Fettsäuren besser zu verstehen.

Nach einer Einführung in die tribologischen Zusammenhänge (Kapitel 2), werden die verwendeten Analysemethoden (Kapitel 3) sowie die verwendeten Schichten und Schmierstoffe (Kapitel 4) vorgestellt. Im Anschluss werden die Ergebnisse diskutiert und in den Kontext der bisherigen Forschung eingegliedert und verglichen (Kapitel 5). In Kapitel 6 werden die gewonnen Erkenntnisse zusammengefasst.

Aufgrund der herausragenden Eigenschaften von ta-C-Beschichtungen wird der Fokus auf diese spezielle DLC-Schicht gelegt (vgl. Abbildung 1.1). Als Gegenkörpermaterial wird 100Cr6-Stahl verwendet. Zunächst werden verschiedene Schmierstoffe untersucht. Dabei wurde das tribologische Verhalten zweier Schmierstoffgruppen näher betrachtet. In der Literatur wird das tribologische Verhalten bei Glycerol-Schmierung bereits eingehend untersucht [35, 41, 42], allerdings nicht vergleichend mit weiteren Polyglykolen. Deshalb wer-

### 1.3 Zielsetzung und Aufbau der Arbeit

den zum einen die mehrwertigen Alkohole Ethylenglykol, Glycerol und DL-Threitol untersucht. Der Unterschied zwischen diesen Polyglykolen ist die unterschiedliche Anzahl an Kohlenstoffatomen und Hydroxylgruppen. Der Verschleiß bei Schmierung mit mehrwertigen Alkoholen ist minimal und zum Teil gar nicht messbar.

Zum anderen werden C18-Fettsäuren untersucht: Stearinsäure, Ölsäure, Elaidinsäure, Linolsäure und Linolensäure. Diese zeichnen sich durch eine Säuregruppe sowie eine unterschiedliche Anzahl an Doppelbindungen in der Kohlenstoffkette aus. Außerdem wird der Einfluss der Konfiguration der Doppelbindung untersucht. Bei diesen Schmierstoffen wird im Allgemeinen ein hoher Verschleiß beobachtet. In der Literatur wird das tribologische Verhalten bei Schmierung mit verschiedenen Fettsäuren auf Stahl bereits untersucht [50–52]. Auf ta-C-Schichten sind jedoch keine systematischen Untersuchungen mit Fettsäuren unterschiedlicher Sättigung bekannt.

Die Untersuchungen sind aufgeteilt in drei Themenblöcke:

1. Schmierstoff-Screening
2. Untersuchung von Anlagerungen in der Reibspur und auf den Gegenkörpern
3. Analyse von Änderungen in der Bindungscharakteristik

Die Basis der Untersuchungen bilden Reibwertmessungen mit einem Schwing-Reib-Verschleiß Tribometer sowie Messungen mit einer Tribomesszelle, die zusätzlich die Reibwertmessung über einen Geschwindigkeitsbereich ermöglicht.

Um Anlagerungen direkt zu untersuchen, werden Messungen mit deuterierten Schmierstoffen durchgeführt und die Reibspur anschließend mittels Sekundärionenmassenspektrometrie auf Adsorbate untersucht. Um potentielle Kohlenstoffanlagerungen auf den Gegenkörpern zu untersuchen, kommt die Röntgenphotoelektronenspektroskopie zum Einsatz. Außerdem wird eine Messreihe vorgestellt, in der die Oberfläche gezielt durch Plasmabehandlungen modifiziert wird. Auf diesen oberflächenbehandelten DLC-Schichten werden rasterkraftmikroskopische Untersuchungen durchgeführt, um Änderungen in der Rauheit und der Adhäsion analysieren zu können. Außerdem werden Kontaktwinkelmessungen durchgeführt, um die Oberflächen hinsichtlich des Benetzungsverhaltens und außerdem die Entwicklung über die Zeit nach der Plasmabehandlung untersuchen zu können. Zusätzlich werden Messungen am Schwing-Reib-Verschleiß Tribometer durchgeführt und so der Einfluss der Plasmabehandlung auf das tribologische Verhalten untersucht.

Um den Einfluss des Bindungscharakters zu analysieren, wird der Bindungszustand vor und nach der tribologischen Belastung mittels Transmissionselektronenmikroskopie und Elektronenenergieverlustspektroskopie im Bereich der Reibspur näher untersucht. Auch die entstehenden Verschleißpartikel werden mit Hilfe des Transmissionselektronenmikroskops analysiert. Außerdem werden verschiedene ta-C-Schichten, mit unterschiedlichem Anteil an  $sp^2/sp^3$ -hybridisierten Kohlenstoff, charakterisiert.

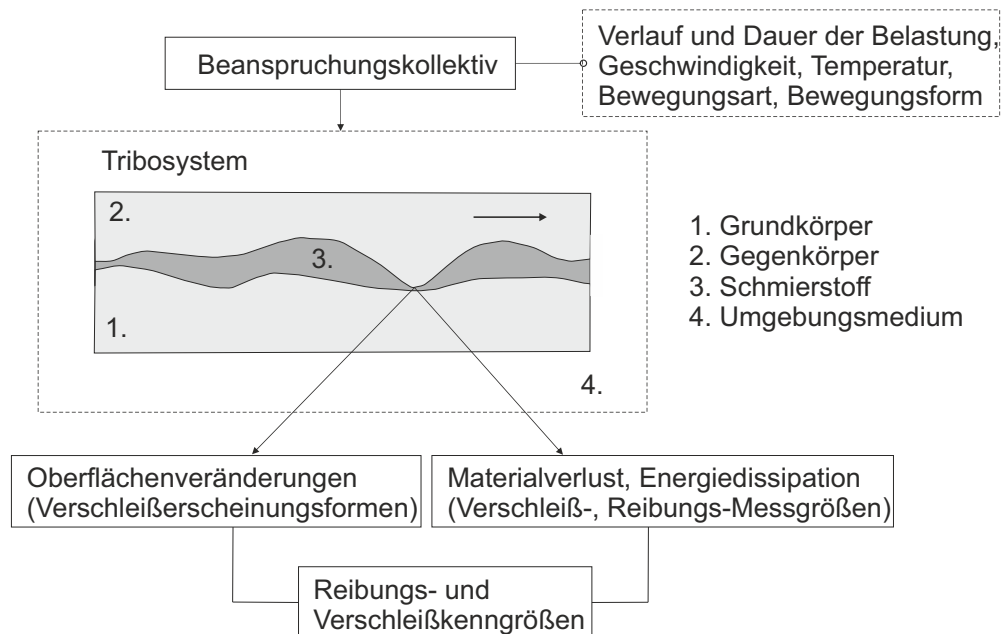
Diese Arbeit trägt dazu bei, das tribologische Verhalten von ta-C-Schichten und grundlegende Wechselwirkungen mit Fluiden besser zu verstehen, um das Potential in Anwendungen nutzen zu können.

## 2 Grundlagen

### 2.1 Tribologisches System

Tribologie befasst sich mit aufeinander einwirkenden Oberflächen in Relativbewegung [53]. Damit werden die Themen Reibung, Schmierung und Verschleiß umfasst. Da in der Arbeit verschiedene tribologische Systeme untersucht werden, soll im Folgenden kurz dargestellt werden, wie tribologische Systeme aufgebaut sind, welche Kenngrößen das System charakterisieren und welche Einflussfaktoren es gibt.

Ein tribologisches System besteht aus einem Grundkörper und einem darüber gleitenden Gegenkörper (Abbildung 2.1). Im Zwischenraum kann sich ein Schmierstoff befinden. Auch das Umgebungsmedium beeinflusst das tribologische System. Abbildung 2.1 zeigt, dass das



**Abbildung 2.1:** Tribologisches System: Gegenkörper gleitet über einen Grundkörper. Im Zwischenraum befindet sich ein Schmierstoff (Abbildung nach [53]).

tribologische System von einem Beanspruchungskollektiv beeinflusst wird: Sowohl der Verlauf als auch die Dauer der Belastung beeinflussen das tribologische System. Weitere Einflussfaktoren sind Geschwindigkeit, Temperatur, Bewegungsart (z.B. Gleiten, Wälzen) und Bewegungsform (z.B. oszillierend, rotierend). Aus diesem Beanspruchungskollektiv ergeben sich für das tribologische System Oberflächenveränderungen und es kann zu Materialverlust und Energiedissipation kommen. Daraus ergeben sich Reibungs- und Verschleißkenngrößen, mit denen das tribologische System charakterisiert werden kann. Der Verschleiß kann beispielsweise durch einen Gesamtverschleißbetrag oder eine mittlere Verschleißrate quantifiziert werden. Eine Kenngröße zur Beschreibung der Reibung ist z.B. die Reibungskraft, die als mechanischer Widerstand gegen die Relativbewegung auftritt. Oft wird die Reibungszahl  $\mu$  als dimensionslose Kenngröße der Reibung verwendet. Diese ist definiert als Quotient der Reibungskraft  $F_R$  und der wirkenden Normalkraft  $F_N$

$$\mu = \frac{F_R}{F_N}. \quad (2.1)$$

## 2.2 Physikalische Grundlagen intermolekularer Wechselwirkungen

Das Arbeitsblatt 7 der Gesellschaft für Tribologie [53] bietet eine ausführliche Zusammenstellung aller Definitionen und Begriffe zum Thema Tribologie.

---

### 2.2 Physikalische Grundlagen intermolekularer Wechselwirkungen

---

Um tribologische Phänomene zu verstehen, muss zunächst bekannt sein, welche Wechselwirkungen an den Grenzflächen auftreten können. Neben physikalisch mechanischer, tribochemischer, thermischer und dritter Körper Wechselwirkungen, werden adhäsive Wechselwirkungen in der Literatur als Hauptursachen für Reibung genannt [23, 54]. An dieser Stelle werden die Grundlagen adhäsiver Wechselwirkungen kurz dargestellt. Adhäsiver Verschleiß wird in Abschnitt 2.6 im Zusammenhang mit weiteren Verschleißmechanismen behandelt. Dieser Abschnitt basiert auf den Darstellungen in Israelachvili [55] und Butt et al. [56].

Kräfte zwischen makroskopischen Objekten resultieren aus einem komplexen Zusammenspiel der Wechselwirkung zwischen den Molekülen der beiden Objekte und dem Zwischenmedium [56]. Elektromagnetische Kräfte sind die Quelle aller intermolekularer Wechselwirkungen. Zwischen zwei Ladungen gibt es eine elektrostatische Kraft, die als Coulombkraft<sup>i</sup> bezeichnet wird. Auch nicht geladene Moleküle haben ein Dipolmoment, also Ladungen, die nicht gleichmäßig verteilt sind (Ladungsfluktuation). Daraus resultiert zum einen eine Kraft zwischen zwei Dipolen (Keesom<sup>ii</sup>-Wechselwirkung) und zum anderen zwischen einem Dipol und einem polarisierbaren Molekül (Debye<sup>iii</sup>-Wechselwirkung). Zusätzlich wird die so genannte Londonsche<sup>iv</sup> Dispersionskraft beobachtet. Damit werden Kräfte zwischen unpolaren Molekülen bezeichnet, in denen es durch spontane Polarisierung in einem Molekül, zu induzierten Dipolen in benachbarten Molekülen kommt. Die van-der-Waals<sup>v</sup>-Kraft bezeichnet die Summe der Keesom-Kraft, der Debye-Kraft sowie der Londonschen Dispersionskraft, wobei die Londonsche Dispersionskraft in der Regel die dominante Wechselwirkung ist. Die Dispersionskräfte sind langreichweitig und wirken, abhängig von der Situation, in einem Abstand von 0,2 nm bis 10 nm. Aufgrund der Abstandsabhängigkeit aller Einzelterme mit  $1/r^6$ , gilt für die potentielle van-der-Waals-Energie

$$V(r) = -\frac{C}{r^6}, \quad (2.2)$$

wobei sich der Wert  $C$  aus den einzelnen Beiträgen zur van-der-Waals-Wechselwirkung ergibt ( $C = C_{Keesom} + C_{Debye} + C_{London}$ ). Um von der van-der-Waals-Kraft zwischen zwei Molekülen zu der von zwei dreidimensionalen Körpern zu gelangen, muss schrittweise über das Volumen integriert werden. Für zwei Kugeln im Abstand  $r$ , der deutlich kleiner als die Radien  $r_1$  und  $r_2$  der beiden Körper ist, ergibt sich in Näherung für die potentielle van-der-Waals-Energie

$$V = -\frac{A_H}{6r} \cdot \frac{r_1 r_2}{r_1 + r_2}. \quad (2.3)$$

Dabei ist  $A_H$  die Hamaker<sup>vi</sup>-Konstante, die von der Anzahl der Atome pro Volumeneinheit der beiden Körper ( $\rho_{1,2}$ ) und dem Parameter  $C$  (Partikel-Partikel-Wechselwirkung) abhängt. Für die bisherigen Berechnungen wurde der Einfluss von benachbarten Molekülen auf die

---

<sup>i</sup> Charles A. de Coulomb, 1736-1806, französischer Physiker.

<sup>ii</sup> Willem H. Keesom, 1876-1956, niederländischer Physiker.

<sup>iii</sup> Peter Debye, 1884-1966, niederländischer Physiker, Chemiker.

<sup>iv</sup> Fritz W. London, 1900-1954, deutsch-amerikanischer Physiker.

<sup>v</sup> Johannes D. van der Waals, 1837-1923, niederländischer Physiker.

<sup>vi</sup> Hugo C. Hamaker, 1905-1993, niederländischer Wissenschaftler.

Wechselwirkungen zwischen anderen Molekülen vernachlässigt. In der makroskopischen Theorie von Lifshitz<sup>vii</sup> werden die Körper als kontinuierliche Materialien angenommen, die durch Eigenschaften wie der Dielektrizitätszahl und dem Brechungsindex gekennzeichnet sind. Aus dieser Theorie resultieren jedoch die gleichen Abhängigkeiten. Die Hamaker-Konstante wird in diesem Fall jedoch mit Hilfe der frequenzabhängigen Dielektrizitätszahlen berechnet.

Um die van-der-Waals-Kraft zwischen zwei beliebig geformten Oberflächen zu berechnen, wird auf die Derjaguin<sup>viii</sup>-Näherung zurückgegriffen. Diese setzt die Energie  $\nu$  pro Fläche, die zwischen zwei planaren Oberflächen wirkt, die durch einen Abstand  $r$  getrennt sind, in Beziehung zur Energie  $V$  zwischen zwei beliebig geformten Körpern

$$V(r) = \int_r^\infty \nu(x) dA. \quad (2.4)$$

Grundsätzlich treten van-der-Waals-Kräfte immer auf [57], sind im Verhältnis zu den anderen chemischen Bindungen (ionische, metallische oder kovalente Bindung) jedoch schwach [58]. Adhäsion zwischen Festkörpern wird in der Regel von van-der-Waals-Kräften dominiert. Bowden<sup>ix</sup> und Tabor<sup>x</sup> schlugen ein Modell für die Adhäsionskomponente der Reibung vor. Ausgangspunkt ist die Annahme, dass zwei aneinander gedrückte Körper sich in einigen Bereichen sehr nahe kommen, während die Entfernung für große Teile der Fläche so groß ist, dass interatomare Wechselwirkungen vernachlässigbar sind [59]. Die Summe aller Kontaktflächen (Brücken) wird als reale Kontaktfläche bezeichnet. Mit der Scherfestigkeit  $\tau$  im Grenzflächengebiet und der realen Kontaktfläche  $A_r$  folgt für die adhäsive Reibungskraft im Bowden-Tabor-Modell [60]

$$F_{R,adh} = \tau A_r. \quad (2.5)$$

Die gesamte Reibungskraft ergibt sich folglich als Summe der Reibungskraft, die von der Normalkraft bestimmt wird und einem Anteil, der von der Adhäsion abhängt

$$F_R = \mu F_N + \tau A_r. \quad (2.6)$$

Adhäsion als Reibungsmechanismus ist auf die eben beschriebenen atomaren bzw. molekularen Wechselwirkungen zurückzuführen. In Folge der Relativbewegung werden Bindungen aufgebaut und getrennt, wodurch es zur Energiedissipation kommt. Für niedrige Kräfte dominiert der Anteil der adhäsiven Reibung und für größere Kräfte dominiert der von der Normalkraft abhängige Anteil der Reibungskraft. Durch den Einsatz von Schmierstoffen kann die Adhäsionskraft zwischen den Reibpartnern reduziert werden. Um die reale Kontaktfläche abzuschätzen, werden Kontaktmechanik-Modelle benötigt.

Im Rahmen der Arbeit werden Kontaktwinkelmessungen durchgeführt. Hierfür ist ebenfalls das Verständnis von Adhäsionskräften notwendig, da die Ausbreitung einer Flüssigkeit auf der Oberfläche von den Adhäsionskräften des Tropfens gegenüber der Oberfläche abhängt sowie von den Kohäsionskräften innerhalb der aufgetragenen Flüssigkeit. Kohäsionskräfte sind die Bindungskräfte zwischen den Atomen oder Molekülen innerhalb eines Mediums. Auch für die im Folgenden dargestellten Kontaktmechanik-Modelle ist Adhäsion von Bedeutung.

<sup>vii</sup> Jewgeni M. Lifschitz, 1915-1985, sowjetischer Physiker.

<sup>viii</sup> Boris W. Derjaguin, 1902-1994, russischer Chemiker und Physiker.

<sup>ix</sup> Frank P. Bowden, 1903-1968, australischer Physiker.

<sup>x</sup> David Tabor, 1913-2005, britischer Physiker.

### 2.3 Kontaktmechanik

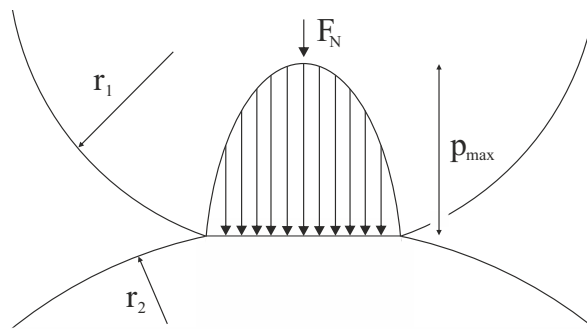
Um ein tribologisches System beschreiben zu können, werden Informationen über die Kontaktfläche benötigt, weshalb in diesem Abschnitt verschiedene Kontaktmechanik-Modelle vorgestellt werden. Die Kontaktmechanik-Modelle sollen helfen, die reale Kontaktfläche in Abhängigkeit von der Normalkraft abzuschätzen. Die Variation der Kontaktfläche mit der Normalkraft hängt davon ab, ob Adhäsion betrachtet oder vernachlässigt wird. Die Größe und Geometrie der Kontaktfläche kann für eine Abschätzung von Reibkräften verwendet werden, wenn zusätzlich das in Abschnitt 2.2 vorgestellte Bowden-Tabor-Modell verwendet wird. Für die Betrachtung wird angenommen, dass zwei Kugeln mit den Radien  $r_1$  und  $r_2$  mit der Normalkraft  $F_N$  aufeinander gedrückt werden. Da im Rahmen der Arbeit der Fall der Berührung von Kugeln auf Ebenen von Interesse ist, wird hier der Fall  $r_2 \rightarrow \infty$  betrachtet (Abbildung 2.2). Die Hertz'sche Kontaktmechanik [61] wurde 1881-1882 von Heinrich Hertz<sup>xi</sup> veröffentlicht. Sie beschreibt die Kontaktdeformation von gekrümmten Körpern. Dabei wird angenommen, dass die Materialien sich linear elastisch verformen und ideal glatt, isotrop und homogen sind. Außerdem wirken nur Normalkräfte und die Körper sind in Ruhe und ungeschmiert (trocken). Für eine Kugel, die auf eine Ebene gedrückt wird, ergibt sich für die Kontaktfläche ein Kreis mit dem Radius [59]

$$a_{\text{Hertz}} = (3F_N r_1 / 4E^*)^{1/3}, \quad (2.7)$$

wobei im Falle von zwei elastischen Körpern mit den Poissonzahlen  $\nu_i$  für den Elastizitätsmodul  $E^*$  gilt

$$\frac{1}{E^*} = \frac{1 - \nu_1}{E_1} + \frac{1 - \nu_2}{E_2}. \quad (2.8)$$

Ausführliche Abhandlungen zum Thema Hertz'sche-Kontaktmechanik sind in Popov [59] dargestellt.



**Abbildung 2.2:** Schematische Darstellung der Hertz'schen Pressung.

Mit Hilfe des Hertz'schen-Kontaktmodells lassen sich maximale Pressungen berechnen. Diese sind für die Arbeit relevant, um die initial wirkende Pressung im Kontakt abzuschätzen. Im Falle des Punktkontakts ergibt sich die maximale Pressung [62]

$$p_{\max} = \frac{1}{\pi} \sqrt[3]{\frac{1,5F_N}{r^2} \left( \frac{E}{1 - \nu^2} \right)^2}, \quad (2.9)$$

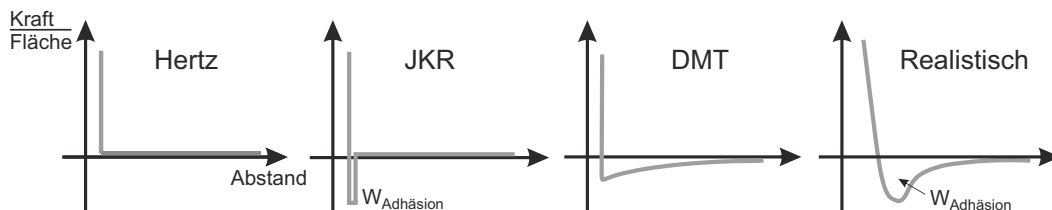
mit dem reduzierten Elastizitätsmodul  $E = (2E_1 E_2) / (E_1 + E_2)$ . Beim Linienkontakt der Länge  $l$  gilt für die maximale Pressung [62]

$$p_{\max} = \sqrt{\frac{F_N}{2\pi r l} \frac{E}{1 - \nu^2}}. \quad (2.10)$$

<sup>xi</sup> Heinrich R. Hertz, 1857-1894, deutscher Physiker.



Hertz nahm für seine Betrachtungen an, dass keine attraktiven Oberflächenkräfte wirken, sodass der Kontaktradius und die Eindringtiefe ohne äußere Normalkraft Null betragen und keine Adhäsion vorhanden ist. In der Realität gibt es jedoch Kräfte, wie die van-der-Waals-Kraft, wodurch sich zwei Festkörper anziehen (Adhäsion), sodass auch ohne äußere Kraft eine Kontaktfläche größer Null vorliegt [56]. Beruhend auf dem Modell von Hertz wurden zahlreiche Modelle aufgestellt, die zusätzlich beispielsweise Rauheiten und Adhäsion berücksichtigen. Das Johnson-Kendall-Roberts-Modell (JKR) [63] berücksichtigt Adhäsionskräfte innerhalb des Kontaktbereichs. Dabei wird angenommen, dass die Ausbildung des Kontaktbereichs zu einer Verringerung der freien Oberfläche führt. Dies resultiert in einem Energiegewinn pro Fläche (Kohäsionsarbeit). Da die Kohäsionsarbeit einer Reduzierung der Energie im System entspricht, bildet sich spontan ein Kontaktbereich aus. Dadurch muss jedoch Arbeit für die elastische Verformung geleistet werden. Das resultierende Kontaktgebiet ist durch das Gleichgewicht der Kohäsionsarbeit und der elastischen Deformationsenergie bestimmt. Deshalb ist der resultierende Kontaktradius in diesem Modell größer, als in der Hertzschen-Kontaktmechanik angenommen. Während das JKR-Modell nur Oberflächenkräfte innerhalb des Kontaktbereichs berücksichtigt, werden im Modell von Derjaguin-Müller-Toporov (DMT) [64] Adhäsionskräfte außerhalb der Kontaktfläche berücksichtigt. Das JKR-Modell beschreibt die Situation für große, weiche Festkörper, während das DMT-Modell für kleine, harte Festkörper angemessen ist. In Abbildung 2.3 sind die Grenzflächenkräfte für die verschiedenen Kontaktmechanik-Modelle dargestellt.



**Abbildung 2.3:** Grenzflächenkräfte in verschiedenen Kontaktmodellen (Abbildung in Anlehnung an Carpick et al. [65]).

Außerdem wurden Modelle aufgestellt, die Rauheiten berücksichtigen, was von elementarer Bedeutung für die Abschätzung der realen Kontaktfläche ist. Als Erweiterung des Hertzschen-Kontaktmodells lässt sich die Oberfläche als eine Reihe von gleichförmigen Rauheitssphären mit gleichem Krümmungsradius und gleicher Höhe beschreiben. Die Gesamtkraft entspricht dann der Summe der einzelnen Kräfte der Rauheitssphären. Damit ergibt sich für die Kontaktfläche die Proportionalität  $A \propto F_N^{2/3}$ . Diese Proportionalität beruht auf der Annahme, dass die Größe der einzelnen Berührungsflächen größer wird, aber die Anzahl der Kontaktflächen gleich bleibt. Archard stellte 1957 [66] ein Modell auf, bei dem einzelne Rauheiten wiederum von Rauheiten bedeckt waren (fraktal-ähnlich [67]) und kam damit zu einer Proportionalität von  $A \propto F_N^\alpha$  mit  $2/3 < \alpha < 44/45$ . J. A. Greenwood und J. B. P. Williamson modellierten 1966 nicht reguläre Flächen, indem sie Rauheitssphären mit gleichen Krümmungsradien, aber einer stochastisch verteilten Höhe um ein Mittelniveau annahmen [68]. Aus diesem Modell ergibt sich näherungsweise eine Proportionalität von Kontaktfläche und Normalkraft von  $A \propto F_N$ . Ein weiteres neueres Kontaktmechanik-Modell ist Persson zuzuschreiben, der die Oberflächen als selbst-affine fraktale Oberflächen modellierte [69, 70].

Diese Modelle können, in Kombination mit dem von Bowden und Tabor 1949 entwickelten Modell für die Adhäsionskomponente der Festkörperreibung, für Abschätzungen der Kraftabhängigkeit der Reibung verwendet werden. Dabei muss jedoch berücksichtigt werden, dass es sich um vereinfachte Kontaktmechanik-Modelle handelt. So wird bei der Hertz-

## 2.4 Reibung in Abhängigkeit des Bewegungszustands

schen Kontaktmechanik angenommen, dass ausschließlich Normalkräfte wirken [61] (Reibungsfreiheit).

---

### 2.4 Reibung in Abhängigkeit des Bewegungszustands

---

Die ersten überlieferten systematischen Untersuchungen zur statischen Reibung sind auf Leonardo da Vinci zurückzuführen, wonach die Reibung unabhängig von der scheinbaren Kontaktfläche und proportional zur Kraft ist [59]. Später wurde dieser Zusammenhang von Guillaume Amontons<sup>xii</sup> wiederentdeckt, weshalb der Zusammenhang von Reibungskraft  $F_F$  und Normalkraft  $F_N$  (Reibwert  $\mu$ ), der bereits kurz in Abschnitt 2.1 vorgestellt wurde, als Amontons' Gesetz bezeichnet wird.

Leonard Euler<sup>xiii</sup> unterschied später zwischen einer statischen  $F_S$  und einer kinetischen Reibungskraft  $F_K$ . Wird ein Körper mit der Normalkraft  $F_N$  gegen einen zweiten Körper gedrückt, so ist zunächst eine statische Reibungskraft  $F_S$  zu überwinden, die sogenannte Haftreibungskraft

$$F_S = \mu_S F_N. \quad (2.11)$$

Dabei ist  $\mu_S$  der statische Reibungskoeffizient.

Nachdem die Haftreibungskraft überwunden ist, wirkt eine Widerstandskraft  $F_K$ . Nach Coulomb gilt für die Gleitreibung, also nach Überwindung der Haftreibungskraft, dass die Widerstandskraft

$$F_K = \mu_K F_N \quad (2.12)$$

zu überwinden ist, um in Bewegung zu bleiben. Dabei ist  $\mu_K$  der kinetische Reibungskoeffizient.

Charles A. de Coulomb zeigte später für trockene Reibung, dass die Gleitreibung in erster Näherung unabhängig von der Gleitgeschwindigkeit ist.

Bisher wurden Gleitreibungsprozesse betrachtet. Zusätzlich kann ein Rollreibungskoeffizient  $\mu_r$  eingeführt werden. Bei einem Radius  $R$  des rollenden Objektes, gilt für die Rollreibung [56]

$$F_F = \mu_r \frac{F_N}{R}. \quad (2.13)$$

Im Falle von unendlich harten Festkörpern wäre der Kontaktbereich ein Punkt (Kugel) oder eine Linie (liegender Zylinder). In Abschnitt 2.3 wurde jedoch die Bedeutung der Adhäsion für die Kontaktfläche gezeigt, sodass sich aufgrund der Rollbewegung kontinuierlich ein neuer Kontaktbereich ausbildet. Außerdem kann es aufgrund unterschiedlicher E-Moduln der Kontaktkörper zu einer relativen Gleitbewegung kommen (Mikroslip). Plastisches Scheren parallel zur Oberfläche kann zudem zu plastischen Verformungen führen, was sich in Reibung äußert. In der Arbeit werden Gleitreibungsprozesse untersucht, aber potentiell entstehende Verschleißpartikel können zu rollreibungsähnlichen Zuständen führen.

---

### 2.5 Reibungszustände in geschmierten Systemen

---

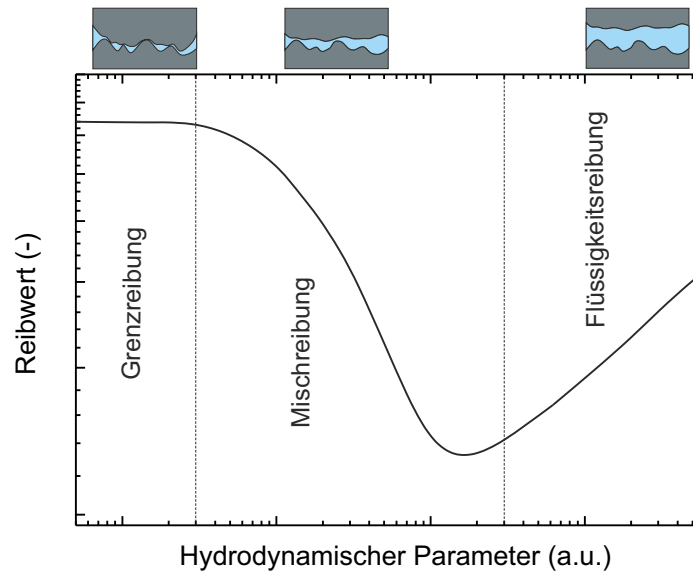
Der Einsatz von Schmierstoffen kann das Reib- und Verschleißverhalten beeinflussen. Abhängig von der Anordnung, Rauheit, Viskosität, Kraft und Geschwindigkeit werden verschiedene Schmierungszustände durchlaufen. Dies kann in der sogenannten Stribeck<sup>xiv</sup>-Kurve dargestellt werden (vgl. Abbildung 2.4). Dabei wird die Reibungszahl über den

---

<sup>xii</sup> Guillaume Amontons, 1663-1705, französischer Physiker.

<sup>xiii</sup> Leonhard Euler, 1707-1783, schweizerischer Mathematiker und Physiker.

<sup>xiv</sup> Richard H. Stribeck, 1861-1950, deutscher Maschinenbau-Ingenieur.



**Abbildung 2.4:** Stribeck-Kurve: Darstellung des Reibwerts über den hydrodynamischen Parameter.

hydrodynamischen Parameter  $\frac{\eta v}{p}$  [71] (ähnlich: Stribeck-Parameter, Sommerfeld-Zahl [72], Gümbel-Zahl [73]) aufgetragen, wobei  $\eta$  die dynamische Viskosität,  $v$  die Geschwindigkeit und  $p$  die Pressung ist. Alternativ findet eine Auftragung über den Quotienten aus Schmierfilmdicke und Rauheit [60, 74] statt, wobei diese ebenfalls von der Geschwindigkeit abhängen. In der Arbeit werden geschmierte Tribosysteme untersucht, weshalb die verschiedenen Schmierzustände und Einflussfaktoren an dieser Stelle erläutert werden. Nach Czichos et al. [60] werden, abhängig vom Verhältnis der Schmierfilmdicke und der Rauheit der beiden Körper, folgende Reibungs- bzw. Schmierzustände durchlaufen:

Festkörperreibung → Grenzreibung → Mischreibung  
→ Elastohydrodynamik → Hydrodynamik

Im Gegensatz zur Festkörperreibung werden die Oberflächen im Bereich der Grenzreibung durch eine Adsorptionsschicht aus Schmierstoffmolekülen voneinander getrennt. Mit steigender Geschwindigkeit befindet sich das System im Bereich der Mischreibung, in dem die Belastung sowohl vom Schmierfilm, als auch von den Asperiten getragen wird. In diesem Bereich ist der Verlauf abhängig von den Eigenschaften der Oberflächen und des Schmiermittels [59]. Steigt die Geschwindigkeit, kommt es zur elastischen Deformation der Körper und zur Zunahme der Viskosität mit steigendem Druck. Ist die elastische Verformung der Körper größer oder gleich der Schmierfilmdicke, so spricht man von Elastohydrodynamik [75]. Diese wird also durch die elastische Verformung und die Zunahme der Ölviskosität mit steigendem Druck verursacht [60]. Für hohe Geschwindigkeiten und damit große Schmierfilmdicken befindet sich das System im Bereich der Hydrodynamik. In diesem Bereich trennt der Schmierfilm die Festkörper komplett und das System ist von der dynamischen Viskosität des Schmiermittels charakterisiert. Im Folgenden werden die beiden Extremfälle der Grenzreibung und der Flüssigkeitsreibung ausführlicher dargestellt.

### 2.5.1 Grenzreibung

Bei niedrigen Geschwindigkeiten und hoher Normalkraft wird der Schmierfilm aus dem Schmierspalt gepresst, was zur Grenzreibung führt (Grundlage für diesen Abschnitt bildet Butt et al. [56]). In diesem Bereich sind die Reibwerte in der Regel deutlich höher als im

## 2.5 Reibungszustände in geschmierten Systemen

Fall einer kompletten Trennung der Oberflächen durch einen Schmierfilm. Allerdings sind die Reibwerte deutlich niedriger als im Ultrahochvakuum (UHV), da Oberflächen außerhalb vom UHV von Molekülfilmen benetzt sind und somit keine Trockenreibung vorliegt. Unter diesen Bedingungen hängt die Reibung von der chemischen Zusammensetzung des Schmierfilms und weniger von der Viskosität ab, was auf die reduzierte Adhäsion zwischen den beiden Reibpartnern zurückzuführen ist. Kohlenwasserstoffe reduzieren aufgrund der kleinen Hamaker-Konstante die Adhäsion und damit die Reibung. Die Grenzschichtbildung auf amorphen Kohlenstoffschichten wird in Abschnitt 2.8 gesondert betrachtet.

---

### 2.5.2 Flüssigkeitsreibung

---

Die Erhöhung der Geschwindigkeit führt zu der Ausbildung eines hydrodynamischen Schmierfilms, wodurch die Reibung sinkt (Mischreibung). Aufgrund der internen Reibung (Viskosität) steigt der Reibwert für höhere Geschwindigkeiten wieder an. Flüssigkeitsreibung bezeichnet die Gebiete Hydrodynamik und Elastohydrodynamik. Elastohydrodynamik tritt auf, wenn in hochbelasteten tribologischen Kontakten hohe Schmierfilmdrücke auftreten, sodass die Druckabhängigkeit von Viskosität und Dichte ( $\eta(p)$  und  $\rho(p)$ ) sowie Änderungen der Schmierspaltgeometrie (aufgrund der Verformungen der Grenzflächen) zu berücksichtigen sind.

Ausgangspunkt der Betrachtung der Hydrodynamik sind die Navier<sup>xv</sup>-Stokes<sup>xvi</sup>-Gleichungen, die Impulsgleichungen für Strömungen von newtonschen Flüssigkeiten und Gasen. Aus den Navier-Stokes-Gleichungen geht, unter verschiedenen Annahmen, die Reynolds'sche<sup>xvii</sup> Differentialgleichung hervor

$$\frac{\partial}{\partial x} \left( \rho \frac{h^3}{\eta} \frac{\partial p}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left( \rho \frac{h^3}{\eta} \frac{\partial p}{\partial z} \right) = 6 \left( u \frac{\partial h}{\partial x} + w \frac{\partial h}{\partial z} + \frac{\partial h}{\partial t} \right), \quad (2.14)$$

wobei  $\rho$  die Dichte,  $\eta$  die dynamische Viskosität,  $h$  die Spaltgeometrie,  $u$  und  $w$  die Scherströmungen und  $\partial h / \partial t$  die Verdrängungsströmung darstellt [60]. Dazu wird nach Czichos et al. [60] angenommen, dass die Höhe des Schmierspalts deutlich geringer als die Gesamtabmaße der Gleitkörper ist. Des Weiteren sei der Schmierfilmdruck  $p(x, z)$  über die Spalthöhe konstant und die Trägheitswirkungen im Fluid seien vernachlässigbar. Außerdem gilt die Stokes'sche Haftbedingung und die Oberflächen seien ideal glatt. Da die Reynoldszahl in den meisten untersuchten Schmierungssituationen gering ist (geringer Abstand), wird ein laminarer Strömungszustand angenommen.

Daraus folgt für die Reibkraft zweier paralleler Platten mit der Fläche  $A$ , die durch einen Schmierfilm der Dicke  $d$  getrennt sind [56]

$$F_r = \frac{A}{d} \cdot \eta \cdot v, \quad (2.15)$$

wobei  $v$  die Geschwindigkeit ist (vgl. Abbildung 2.5).

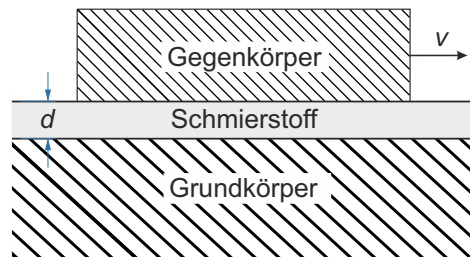
Im Bereich der Hydrodynamik ist der Reibungskoeffizient proportional zur Parameterkombination  $\sqrt{\eta v / P}$ , wobei  $P$  die Pressung ist (vgl. Popov [59]). Auch die Schmierspalthöhe ist in diesem Bereich abhängig von dieser Parameterkombination. Aufgrund des universellen Charakters für hohe Geschwindigkeiten wird die Stribeck-Kurve oft über diese Parameterkombination aufgetragen.

---

<sup>xv</sup> Claude L. M. H. Navier, 1785-1836, französischer Mathematiker und Physiker.

<sup>xvi</sup> George G. Stokes, 1819-1903, irischer Mathematiker und Physiker.

<sup>xvii</sup> Osborne Reynolds, 1842-1912, britischer Physiker.



**Abbildung 2.5:** Hydrodynamik: Grund- und Gegenkörper sind durch einen Schmierfilm der Dicke  $d$  getrennt, sodass sich die Asperiten der beiden Oberflächen nicht berühren.

---

### 2.5.3 Einflussfaktoren auf die Stribeck-Kurve

---

In der Arbeit werden Stribeck-Kurven aufgenommen, weshalb an dieser Stelle einige wesentliche Einflussfaktoren aufgezeigt werden sollen. Eine Temperaturerhöhung führt im Allgemeinen zu einer niedrigeren Viskosität des Schmierstoffs. Für die Stribeck-Kurve bedeutet dies, dass die Schmierspaltbildung erst bei höheren Geschwindigkeiten stattfindet, was dazu führt, dass sich die Stribeck-Kurve zu höheren Geschwindigkeiten verschiebt. Eine Krafterhöhung führt zu einer höheren Pressung, was ebenfalls zu einer Schmierfilmbildung bei höheren Geschwindigkeiten führt. Eine höhere Kraft resultiert in der Regel in einer höheren Verschleißrate, wodurch die Pressung während des Versuchs sinken kann, was wiederum dazu führt, dass bereits bei geringeren Geschwindigkeiten ein genügend dicker Schmierfilm ausgebildet wird, der die beiden Flächen trennt. Niedrigere Oberflächenrauheiten führen dazu, dass der Übergang von Mischreibung zur hydrodynamischen Reibung bereits bei niedrigeren Geschwindigkeiten erfolgt [26].

Generell wird im Bereich der Flüssigkeitsreibung eine Reibungsabnahme durch den Einsatz von DLC-Schichten beobachtet, was auf die niedrige Wärmeleitfähigkeit zurückgeführt wird (vgl. Bobach et al. [29]). Die niedrige Wärmeleitfähigkeit führt zu einer Temperaturerhöhung, was wiederum eine Verringerung der Viskosität bewirkt. Aufgrund der niedrigeren Scherspannung bei niedriger Viskosität, reduziert sich die Reibung.

---

## 2.6 Verschleißmechanismen

---

Verschleiß bezeichnet den auf mechanische Ursachen zurückzuführenden fortschreitenden Materialverlust an der Oberfläche fester Körper [53]. Reibung und Verschleiß sind in der Regel miteinander verbunden, wobei es qualitativ verschiedene Phänomene sind [59]. Die möglichen Verschleißmechanismen werden an dieser Stelle kurz eingeführt.

Es werden verschiedene Verschleißmechanismen unterschieden: Adhäsion, Abrasion, Oberflächenzerrüttung sowie tribochemische Reaktion [53]. Oft werden auch Erosion, Kavitation, Fressen und Pitting als Verschleißmechanismen erwähnt.

Adhäsiver Verschleiß ist auf stoffliche Wechselwirkungen auf atomarer und molekularer Ebene zurückzuführen. Bei hohen lokalen Pressungen an einzelnen Rauheiten, kommt es zum Bruch von Oberflächendeckschichten, sodass es zur Ausbildung lokaler Grenzflächenbindungen kommen kann. Dies kann bei Relativbewegung dazu führen, dass die Trennung nicht an der ursprünglichen Kontaktgrenzfläche auftritt, sondern im Bereich des angrenzenden Volumens eines Reibpartners. Das adhäsive Verschleißvolumen  $V$  kann durch die Gleichung von Archard

$$V = \frac{k_{adh} \cdot F_N \cdot s}{H} \quad (2.16)$$

## 2.7 Amorphe Kohlenstoffschichten

abgeschätzt werden [59]. Dabei ist  $k_{adh}$  der Verschleißkoeffizient,  $F_N$  die Normalkraft,  $s$  die Strecke und  $H$  die Härte.

Abrasion tritt auf, wenn einer der Körper deutlich härter und rauer als der Gegenkörper ist. Das Volumen des abrasiven Verschleißes ist ebenfalls proportional zur Normalkraft und zum zurückgelegten Weg, sowie umgekehrt proportional zur Härte. Merkmal abrasiven Verschleißes sind Furchen im beanspruchten Bereich, die in Gleitrichtung laufen.

Oberflächenzerrüttung tritt insbesondere aufgrund periodischer Bewegungen auf, sodass im tribologisch beanspruchten Gebiet eine periodische Beanspruchung in den Mikrokontakten auftritt. Die Akkumulation der Schäden führt zur Oberflächenzerrüttung. Dabei kommt es zu Mikrostrukturveränderungen, die sich in Form von Rissbildung oder Delamination bemerkbar machen. Außerdem können an den Oberflächen komplexe tribochemische Reaktionen stattfinden. Diese können durch verschiedene Faktoren initiiert werden, wie z.B. durch Wärme. Die eingestellte Temperatur kann chemische Reaktionen hervorrufen, aber auch durch Reibungsprozesse kann die Temperatur, sowohl lokal als auch global, deutlich steigen. Insbesondere im Bereich der Grenz- oder Mischreibung kann es zu einem direkten Kontakt von Asperiten kommen, was zu hohen Blitztemperaturen<sup>xviii</sup> führen kann [56].

Ein weiterer Faktor, der chemische Reaktionen hervorrufen kann, ist die Triboemission von niederenergetischen Elektronen, was zur Bildung von hoch reaktiven Radikalen führen kann. Auch die Entfernung von schützenden Oxidschichten oder eine Aufräufung kann die reaktive Oberfläche vergrößern. Durch plastische Deformationen können außerdem freie Bindungen auf der Oberfläche entstehen. Ausführliche Behandlungen von Verschleißmechanismen sind in Popov [59], Czichos und Habig [60] und Menezes et al. [77] dargestellt.

---

## 2.7 Amorphe Kohlenstoffschichten

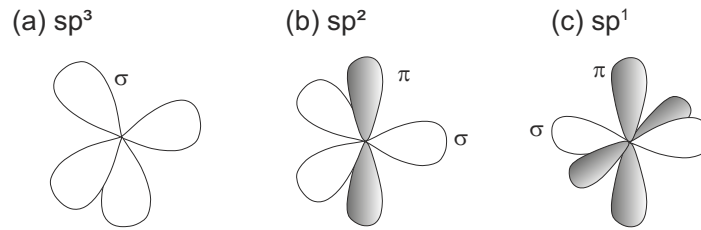
---

Hartstoffschichten bieten die Möglichkeit der Reibungs- und Verschleißreduzierung. Insbesondere kohlenstoffbasierte Schichtsysteme gewinnen zunehmend an Bedeutung und werden in der Arbeit intensiv untersucht. Aufgrund der hohen mechanischen Härte und der chemischen Inertheit gibt es zahlreiche Anwendungsmöglichkeiten für diamant-ähnliche Kohlenstoffschichten (DLC: Diamond-Like Carbon). Die chemischen und mechanischen Eigenschaften können zusätzlich über eine Dotierung mit Metallen (z.B. Wolfram, Chrom, Titan) oder Nicht-Metallen (z.B. Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff, Molybdän, Silizium) variiert werden. Kohlenstoff kann in  $sp^1$ -,  $sp^2$ - und  $sp^3$ -Hybridisierung vorliegen und tritt deshalb in diversen kristallinen sowie ungeordneten (amorphen) Strukturen auf. Im Falle einer  $sp^3$ -Konfiguration bilden die vier Valenzelektronen des Kohlenstoffs  $sp^3$ -Orbitale aus, sodass vier tetragonale  $\sigma$ -Bindungen entstehen (vgl. Abbildung 2.6). Diese Art von Bindung liegt im Diamantgitter vor. Bei einer  $sp^2$ -Hybridisierung bilden drei Valenzelektronen je eine  $\sigma$ -Bindung. Diese liegen in einer Ebene. Das vierte Valenzelektron befindet sich in einem  $\pi$ -Orbital. Dieses  $\pi$ -Orbital steht senkrecht zu den drei weiteren Orbitalen und bildet schwächere  $\pi$ -Bindungen mit dem  $\pi$ -Orbital eines oder mehrerer benachbarter Atome [9]. In dieser Konfiguration liegt Graphit vor. Graphit bildet aufgrund dieser Konfiguration zweidimensionale kristalline Ebenen aus, die über schwache van-der-Waals-Wechselwirkungen verbunden sind.

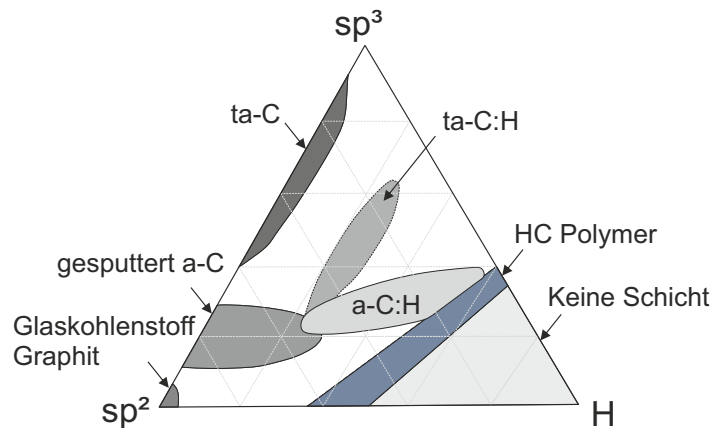
DLC-Schichten sind eine metastabile Form von amorphem Kohlenstoff mit einem gewissen Anteil an  $sp^3$ -Bindungen [9]. Die Zusammensetzung der verschiedenen amorphen Kohlenstoff-Wasserstoff-Verbindungen lassen sich in einem ternären Diagramm darstellen (Abbildung 2.7). Mit steigendem Anteil des  $sp^3$ -hybridisierten Kohlenstoffs steigt die Härte der amorphen Kohlenstoffmatrix. Mit steigendem Wasserstoffanteil der Schicht, sinkt die

---

<sup>xviii</sup> Informationen zum Konzept der Blitztemperaturen bietet Blok [76].



**Abbildung 2.6:** Hybridisierungen des Kohlenstoffatoms: (a)  $sp^3$ -Hybridisierung, (b)  $sp^2$ -Hybridisierung, (c)  $sp$ -Hybridisierung.



**Abbildung 2.7:** Ternäres-Phasendiagramm für amorphes Kohlenstoff (Abbildung nach Robertson et al. [9], Stand 2002).

Härte. Ab einem gewissen Wasserstoffanteil können keine Schichten abgeschieden werden. Bei hohem Wasserstoffanteil liegen Kohlenwasserstoff-Polymere vor. Nach VDI 2840 [78] können amorphe Kohlenstoffschichten in Klassen eingeteilt werden (vgl. Tabelle 2.1). Dabei wird zum einen eine Einteilung über die Hybridisierung vorgenommen. Schichten mit

**Tabelle 2.1:** Einteilung verschiedener amorpher Kohlenstoffschichten nach VDI 2840 [78].

Dotierung	Wasserstofffrei		Wasserstoffhaltig			
					metallhaltig	nicht metallisch
Dominierende Hybridisierung	$sp^2$	$sp^3$	$sp^2$ oder $sp^3$	$sp^3$	$sp^2$	$sp^2$
Abkürzung	a-C	ta-C	a-C:H	ta-C:H	a-C:H:Me	a-C:H:X
Abscheidungsverfahren	PVD	PVD	PE-CVD PE-CVD	PVD, PE-CVD	PVD, PE-CVD	PVD, PE-CVD

einem hohen Anteil an  $sp^2$ -Bindungen werden als a-C-Schichten und Schichten mit einem hohen Anteil an  $sp^3$ -gebundenem Kohlenstoff als ta-C-Schichten bezeichnet. Zum anderen wird in wasserstofffreie und wasserstoffhaltige Schichten unterteilt. Eine weitere Unterteilung erfolgt in Abhängigkeit von weiteren Dotierungen der amorphen Kohlenstoffschichten. Die verschiedenen Schichtarten werden über unterschiedliche Depositionsverfahren abgeschieden.

Detaillierte Einführungen in das Thema amorphe Kohlenstoffschichten sind in Grill [7], Robertson [9] und VDI 2840 [78] zu finden.

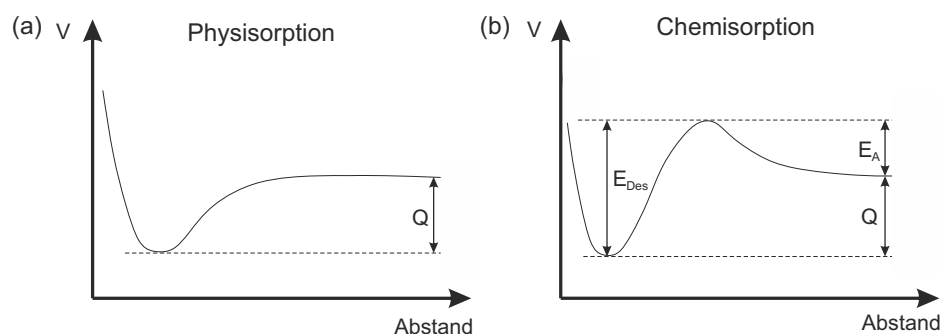


## 2.8 Der Einfluss von Adsorption auf das tribologische Verhalten

Adsorption bezeichnet die Anreicherung von Molekülen und Atomen aus einer flüssigen oder gasförmigen Phase an der Grenzfläche einer festen Phase. Dabei entstehende Grenzschichten können das tribologische Verhalten beeinflussen.

Im Falle der Anlagerung durch van-der-Waals-Kräfte bezeichnet man dies als Physisorption. Die Oberflächenbelegung hängt neben der Temperatur und Konzentration auch von der Struktur der adsorbierten Moleküle ab, wie z.B. der Lage polarer Gruppen. Durch Adsorptionsschichten von langkettigen organischen Molekülen, kann auf Metallen und Keramiken die Reibung reduziert werden, wobei die Grenzreibungseigenschaften für Moleküle mit geraden Ketten mit einer polaren Endgruppe besser sind [79]. Befinden sich die polaren Gruppen an anderen Positionen im Molekül, so sind die Schmierungseigenschaften, aufgrund der Adsorption parallel zur Oberfläche, schlecht. Im Allgemeinen wird organischen Molekülen eines Schmierstoffs mit steigender Kettenlänge eine stärkere reibungsmindernde Wirkung zugesprochen, da dies zu einer geringeren Wechselwirkung der Oberflächen führen kann. Außerdem können sich die Moleküle mit zunehmender Länge besser abstützen [60]. Allerdings muss für die Adsorption von polaren Gruppen auch die Werkstoffoberfläche polar sein, um van-der-Waals-Bindungen zu begünstigen. Polare Werkstoffoberflächen können beispielsweise aufgrund der Bildung von Oxidschichten vorliegen. Die durch Physisorption entstandene Grenzschicht ist stark temperaturabhängig, da es bei höheren Temperaturen schnell zu einer Desorption kommen kann und die Orientierung der angelagerten Moleküle zerstört wird. Deshalb ist die thermische und mechanische Belastbarkeit der durch Physisorption entstehenden Schichten begrenzt [60].

Ist die Adsorption auf chemische Bindungen zwischen der festen Phase und den angelagerten Stoffen zurückzuführen, so bezeichnet man den Vorgang als Chemisorption. Diese Vorgänge können durch tribochemische Reaktionen unterstützt oder initiiert werden. In Abbildung 2.8 sind schematisch die potentiellen Energien für die Chemi- und Physisorption über dem Abstand dargestellt. Für die Chemisorption muss eine Aktivierungsenergie  $E_A$  überwunden werden. Oft werden Moleküle zunächst physisorbiert, bevor eine chemische Bindung ausgebildet wird. Die Sublimationsenergie ist im Falle der Chemisorption in der Regel deutlich höher als bei der Physisorption, bei der nur die Adsorptionsenergie  $Q$  aufgebracht wird. In Butt et al. [56] werden für die Chemisorption Energien im Bereich von 1,0 eV bis 4,1 eV und für die Physisorption Energien im Bereich von 0,2 eV bis 0,4 eV angegeben, wobei eine rein quantitative Charakterisierung nicht möglich ist. Chemisorbierte Moleküle zeichnen sich dadurch aus, dass sie unbeweglich an der Oberfläche gebunden sind, während physisorbierte Moleküle in der Regel über die Oberfläche diffundieren können. Insbesondere chemisorbierte Moleküle bieten das Potential die Grenzreibung zu beeinflussen (z.B. Fettsäuren und langkettige Alkohole) [80, 81].



**Abbildung 2.8:** Illustration der potentiellen Energie über dem Abstand für Physisorption und Chemisorption (Abbildung nach Butt et al. [56]).



---

## 2.9 Dritter Körper auf amorphen Kohlenstoffschichten

---

Als Interface bzw. dritter Körper wird im materialwissenschaftlichen Sinne die Zone bezeichnet, in der die Zusammensetzung von der der Reibpartner abweicht, bzw. im kinematischen Sinne als die Zone, über die die Unterschiede der Geschwindigkeit der beiden Körper angepasst werden [82]. Tribologische Beanspruchungen können zur Bildung eines dritten Körpers, wie z.B. strukturellen Veränderungen (Phasenumwandlungen), führen. Der dritte Körper bildet sich in der Regel während des Einlaufs [83]. Durch den dritten Körper kann Verschleiß verhindert oder zumindest abgemildert werden, wenn der dritte Körper ein Schmierstoff oder eine Schicht mit niedriger Scherfestigkeit ist. Außerdem muss die Dicke des dritten Körpers in der Größenordnung der Oberflächenrauheit liegen bzw. auch potentielle Schmutz- oder Verschleißpartikel kompensieren können [84]. Auf nanokristallinem Diamant wurden nach der tribologischen Belastung 40 nm einer  $sp^2$ -hybridisierten Kohlenstoffschicht nachgewiesen [85]. Auch auf ta-C-Schichten, die in der Arbeit untersucht werden, kann sich ein dritter Körper ausbilden, wie die Simulationen von Kunze et al. [37] und Lautz et al. [86] zeigen. Dabei wurde in den obersten Nanometern eine a-C-Schicht mit einer geringen Dichte nachgewiesen, die im Wesentlichen  $sp^1$ - und  $sp^2$ -hybridisiert war. Als Ursache wird die Spannung in den  $sp^3$ -Bindungen in der Oberfläche genannt, die durch die zusätzliche, durch die Belastung in das System eingebrachte, Energie aufbrechen können. Dies führt dann zu einer neuen Koordination der Kohlenstoffbindungen, da a-C-Schichten energetisch günstiger sind, als die ta-C-Matrix [9, 86]. Als Basis der Simulationen dienten jedoch gleichartige Paare (ta-C/ta-C), sodass beide Reibpartner die gleiche initiale Härte aufwiesen. In der Arbeit werden die Schichten nach der tribologischen Beanspruchung mit Stahlgegenkörpern untersucht, um den dritten Körper auf ta-C-Schichten nachzuweisen bzw. die Rolle für das tribologische System aufzeigen zu können.

---

## 2.10 Superlubricity

---

Superlubricity bezeichnet einen Zustand, in dem zwei Festkörper ohne Widerstand übereinander gleiten [32, 87]. Seinen Ursprung hat der Superlubricity-Mechanismus in Untersuchungen zum Ursprung der Reibung [31]. Das Auftreten von Superlubricity wird bei atomar glatten Materialien mit der Inkommensurabilität der Oberflächen erklärt [31, 33]. Der Effekt kann mathematisch mit dem Prantl-Tomlinson-Modell erklärt werden [88], wobei das Modell an dieser Stelle nicht eingeführt wird. Eine Zusammenfassung zum Ursprung des Modells findet sich in Popov und Gray [89]. Hirano [87] zeigte 2003, dass für das Auftreten von Superlubricity zwei Bedingungen erfüllt sein müssen: Die Atome bewegen sich adiabatisch und es kommt zur Energierekursion.

In der makroskopischen Tribologie bezeichnet man Superlubricity als einen Zustand, in dem die Reibung bzw. der Widerstand der Reibung fast vollständig verschwindet [5]. Reibwerte im Bereich von 0,01 bis 0,1 werden als Ultra-Low Friction und Reibwerte unter 0,01 als Super-Low Friction bezeichnet [13]. Anders als der Begriff somit suggeriert, ist kein vollständiges Verschwinden des Widerstands gemeint und es handelt sich nicht um einen Zustand quantenmechanischer Kohärenz [90]. Da sich die Arbeit mit tribologischen Untersuchungen auf DLC-Schichten beschäftigt und die Reibwerte auf diesen Schichten sich mitunter im Ultra-Low Friction oder sogar Super-Low Friction Bereich befinden, soll die Ursache für Superlubricity, insbesondere auf Graphit ( $sp^2$ -hybridisierter Kohlenstoff), hier dargestellt werden. Im Gegensatz zu Graphit sind DLC-Schichten amorph und somit richtungsunabhängig. Allerdings wird in der Literatur zum Teil von einer Umhybridisierung auf DLC-Schichten ausgegangen [35, 91–93] (vgl. Abschnitt 2.9). Deshalb ist die niedrige Reibung auf DLC-Schichten möglicherweise zum Teil durch die tribologischen Eigenschaf-

## 2.10 Superlubricity

ten von Graphit zu erklären [38].

Auf Graphit wurde der Superlubricity-Effekt experimentell erstmals 2004 von Dienwiebel et al. nachgewiesen [34]. Dabei wurde mit einem Reibungskraftmikroskop die Reibung zwischen einem Graphit-Substrat und einer Graphit-Flocke in Abhängigkeit des Winkels zwischen den beiden Reibpartnern gemessen. Dabei fiel auf, dass bei der Rotation zwischen dem Substrat und der Graphit-Flocke Winkelbereiche existieren, in denen hohe Reibwerte gemessen werden. Zwischen diesen Reibungskräftepeaks wurde nahezu keine Reibung gemessen. Der Abstand zwischen den Peaks betrug etwa  $60^\circ$ , was auf die  $60^\circ$ -Symmetrie in Graphit-Layern hindeutet. Dies entspricht der Erwartung, dass ein kommensurabler Kontakt mit ineinander greifenden (interlocking) Atomen zu maximaler Reibung und ein inkommensurabler Kontakt zu einer Reibungsreduzierung führt [94]. Eine Entstehung von graphitischen Bereichen im tribologischen Kontakt könnte somit, bei entsprechender Ausrichtung, ebenfalls eine Reibungsreduzierung erklären.

Die Atmosphäre ist für das Auftreten von Superlubricity mit entscheidend. So können im Vakuum auf sehr wasserstoffreichen a-C:H-Schichten im ungeschmierten Zustand Reibwerte im Superlubricity-Bereich auftreten. Dies wird dadurch erklärt, dass nicht der gesamte Wasserstoff kovalent oder über  $\sigma$ -Bindungen mit Kohlenstoffatomen gebunden ist, sondern zum Teil Wasserstoff ungebunden in der DLC-Matrix vorliegt und als Reserve dient [95]. Bei Verschleiß kann der Wasserstoff dann die frei werdenden  $\sigma$ -Bindungen terminieren, da das Vermeiden von freien  $\sigma$ -Bindungen für niedrige Reibwerte entscheidend ist. Tritt jedoch Luft in die Versuchskammer ein, so steigt der Reibwert auf diesen wasserstoffreichen Schichten an, was auf Kapillarkräfte zurückgeführt wird [95]. Für wasserstofffreie Schichten wird hingegen beobachtet, dass die Reibung im Vakuum deutlich höher ist. Bei Lufteintritt in die Kammer wird eine Reibungsreduzierung beobachtet (kein Superlubricity-Effekt), was auf eine Repassivierung durch Wassermoleküle zurückgeführt wird. Dies zeigt, dass das tribologische Verhalten in ungeschmierten Kontakten stark von Wassermolekülen aus der Umgebungsluft beeinflusst wird.

---

## 3 Methoden

---

---

### 3.1 Präparationsmethoden

---

Im Folgenden wird die verwendete Beschichtungstechnologie vorgestellt sowie die Focused-Ion-Beam-Präparationsmethode und die verwendeten Plasmakammern für die Plasmabehandlung.

---

#### 3.1.1 Beschichtungstechnologie

---

Die ta-C-Schichten wurden mittels Laser-Arc-Verfahren [96, 97] abgeschieden. Dabei wurde ein Graphit-Target als Kohlenstoffquelle verwendet. Die Schichten wurden am Fraunhofer Institut für Werkstoff und Strahltechnik (IWS) hergestellt. Das Laser-Arc-Verfahren ist eine Kombination der Pulsed-Laser-Deposition-Methode und der Vacuum-Arc-Deposition, um die jeweiligen Nachteile der Methoden zu kompensieren [96]. Um den hohen Anteil der  $sp^3$ -Bindungen in den ta-C-Schichten zu erreichen, müssen die Kohlenstoffionen mit einer hohen Geschwindigkeit auf das Substrat auftreffen. Die Eindringtiefe wird durch die Energie und den Auftreffwinkel der Ionen auf die Oberfläche bestimmt. Durch den hohen Druck benachbarter Atome bilden sich hauptsächlich  $sp^3$ -Bindungen zwischen den Kohlenstoffatomen aus, die die hohe Härte der Schicht ermöglichen. Voraussetzung ist außerdem ein Abscheiden im Hochvakuum und eine nicht zu hohe Abscheidetemperatur (nicht deutlich über 100°C), damit der Kohlenstoff nicht graphitisiert.

Bei der Beschichtung mittels Laser-Arc-Verfahren wird Material von einer rotierenden Kohlenstoffkathodenwalze abgetragen. Sobald das durch Laserpuls erzeugte Zündplasma die Anode erreicht, wird eine Bogenentladung zwischen Kathode und Anode gezündet. Diese Methode nutzt ein hochionisiertes Plasma mit einer hohen Teilchendichte. Deshalb findet eine homogene Abscheidung statt. Mit dieser Methode können ta-C-Schichten mit einem hohen  $sp^3$ -Hybridisierungsanteil abgeschieden werden. Aufgrund der gepulsten Entladungsströme kann die Emission von Partikeln bereits reduziert werden. Durch eine Plasmafilterung können weitere Droplets vom Beschichtungsplasma abgetrennt werden, sodass glattere Schichten aufgewachsen werden können.

Nach der Beschichtung sind die Oberflächen in der Regel noch nachzubehandeln, um die Oberflächenrauigkeit weiter zu reduzieren. Dazu kann unter anderem ein vom Fraunhofer IWS entwickeltes Bürstverfahren verwendet werden [98] oder ein Läppprozess. Im Rahmen der Arbeit wurden geläppte Schichten eingesetzt, da diese eine geringere Oberflächenrauigkeit aufweisen als die Schichten ohne Nachbehandlung. Der Vorteil gegenüber der Glättung mit einem Bürstverfahren besteht darin, dass kein Eisenoxid in die Schicht eingebettet wird. Das Läpp-Verfahren kann jedoch zu einer unregelmäßigen Rauheit auf der Oberfläche führen, da die Proben mittig eine größere Polierrate aufweisen als im Randbereich. Dies ist auf eine nicht homogene Schichtabscheidung zurückzuführen, bei der die finale Schichtdicke in der Mitte der Probe etwas größer ist als im Randbereich. Die späteren Messungen wurden deshalb in dem mittleren Bereich der Probe durchgeführt.

Außerdem wurden a-C:H-Schichten bei der BMW AG hergestellt. Diese wurden mittels Plasma-Enhanced-Chemical-Vapour-Deposition (PE-CVD) abgeschieden, wobei Acetylen als Precursorgas verwendet wurde. Um die Schichthaftung der funktionellen a-C:H-Schicht zu erhöhen, wurde neben Chrom auch eine W-C:H-Schicht abgeschieden. Diese hafterhöhenden Schichten wurden mittels Physical-Vapour-Deposition (PVD) abgeschieden.

### 3.1 Präparationsmethoden

---

#### 3.1.2 Focused-Ion-Beam-Präparation

---

Mit Hilfe der Focused-Ion-Beam (FIB) Präparationsmethode wurden die Proben für die Transmissionselektronenmikroskopie am Karlsruher Institut für Technologie hergestellt. Der Vorteil dieser Technik ist die Möglichkeit, einzelne Bereiche im Submikrometerbereich präparieren zu können. Um die Oberfläche während der Präparation zu schützen, wurde vor der Präparation im FIB eine Platin/Kohlenstoff-Schicht aus einer metallorganischen Substanz ( $C_9H_{16}Pt$ ) abgeschieden. Dazu wurden  $Ga^+$ -Ionen auf ein entsprechendes Target geschossen. Im Bereich der Reibspur und aus einer ungelaufenen Schicht wurden aus dem Querschnitt Lamellen mittels Lift-Out Technik mit einem 30 keV  $Ga^+$ -Ionenstrahl herausgelöst (zuletzt mit einem Ionenstrom von 9 pA). Für die letzte Präparationsstufe wurde die Beschleunigungsspannung auf 5 keV abgesenkt (71 pA Ionenstrom).

Bei der Lift-Out Methode werden in dem gewünschten Präparationsbereich Lamellen mittels energetischen  $Ga^+$ -Ionen herausgefräst. Ein feiner Mikromanipulator wird an der Lamelle befestigt, indem dessen Spitze an das abgeschiedene Platin geschweißt wird. Diese Technik erlaubt die Überführung mit Hilfe des Mikromanipulators auf den Probenhalter des Transmissionselektronenmikroskops. Nach dem Befestigen auf dem Probenhalter mittels Platinabscheidung, wird die Lamelle vom Mikromanipulator abgeschnitten. Die Präparationsmethode erfordert große Sorgfalt, um keine Schäden durch den Beschuss mit den  $Ga^+$ -Ionen anzurichten. Dies würde das Ergebnis verfälschen, was insbesondere bei der Bestimmung der exakten Mikrostruktur und der Bindungsanteile von entscheidender Bedeutung ist. Die niedrige Energie am Ende der Präparation sorgt dafür, dass ein zusätzliches Amorphisieren der Beschichtung verhindert wird<sup>i</sup>. Trotzdem kann die Phasenumwandlung an der Oberfläche nicht komplett verhindert werden. Um den dadurch bei der folgenden Messung auftretenden Fehler zu minimieren, ist die Dicke der Lamelle nicht zu gering zu wählen, da damit der Fehler in der Berechnung weniger ins Gewicht fällt. Weitere Details zur FIB-Präparation sind in [99, 100] nachzulesen, wo auch eine Methode vorgestellt wird, mit der der Fehler durch die Randamorphizität abgeschätzt werden kann.

---

#### 3.1.3 Plasmabehandlung

---

Plasmabehandlungen können zur Modifizierung von Oberflächen eingesetzt werden. Im Rahmen der Arbeit wurden beschichtete Proben zunächst mit Isopropanol und deionisiertem Wasser (spezifischer Widerstand 18,2 M $\Omega$ cm) gereinigt und dann in Plasmakammern an der TU Darmstadt terminiert. Für die Sauerstoffplasmabehandlung wurde ein Standard FEMTO System verwendet (40 kHz-RF-Frequenz, 0,3 mbar Arbeitsdruck, Diener electronics GmbH, Ebhausen). Die Leistung betrug beim Sauerstoffplasma 30 W und 55 W. Zusätzlich wurde die Plasmabehandlungsdauer variiert (5 min, 10 min, 15 min).

Für das Wasserstoffplasma wurde ein Niedrig-Druck-Parallel-Platten-System verwendet (FEMTO kapazitiv gekoppeltes Plasma, 13,56 MHz-RF-Frequenz, Diener Electronic, Nagold) bei einem Durchfluss von 10 sccm. Die Leistung beim Wasserstoffplasma betrug 100 W und 200 W. Zusätzlich wurde die Plasmabehandlungsdauer variiert (5 min, 15 min). Die geeigneten Plasmabedingungen wurden auf Basis von Vorversuchen ermittelt. Um vor geschmierten tribologischen Versuchen eine Plasmabehandlung vornehmen zu können, wurden einige Proben vor den tribologischen Versuchen am Max-Planck-Institut in Garching sauerstoffplasmabehandelt. Dabei wurde das KESABO Plasma System verwendet (kapazitiv gekoppeltes Plasma, 15,56 MHz, Durchfluss 20 sccm). Die eingestellte Leistung betrug 23 W und die Proben wurden 15 min behandelt. Für die geschmierten tribologischen

---

<sup>i</sup> Für kristallines Silizium konnte gezeigt werden, dass die amorphe Zone von 22 nm auf 2,5 nm reduziert werden konnte, indem die Leistung von 30 keV auf 5 keV reduziert wurde.

Versuche auf wasserstoffplasmabehandelten Proben wurde das bereits beschriebene Wasserstoffplasma verwendet (200 W, 15 min).

---

### 3.2 Analyse von Mechanik und Morphologie der Schichten

---

Um die tribologischen Eigenschaften von Schichtsystemen im Detail analysieren zu können, müssen einige Schichtkenngrößen bekannt sein. Die zugehörigen Analysemethoden werden im Folgenden vorgestellt.

---

#### 3.2.1 Mechanisch-technologische Analyse der Schichtparameter

---

##### Schichtdicke

Die Schichtdicke wird mit dem Kalottenschleifverfahren bestimmt [101]. Dazu wird mit einer Kugel bekannten Durchmessers eine Kalotte im Schichtsystem erzeugt, wobei ein komplettes Abtragen der Schicht nötig ist, also die Tiefe der Kalotte mindestens der Schichtdicke entsprechen muss. Eine Diamantsuspension wird zur Beschleunigung des Abtragens verwendet. Die Schichtdicke  $h$  wird durch lichtmikroskopische Vermessung der entstandenen konzentrischen Ringe bestimmt. Mit  $D$  und  $d$  als Außen- und Innendurchmesser und dem Kugelradius  $d_k$  folgt

$$h = \frac{D^2 - d^2}{4d_k}. \quad (3.1)$$

Der Durchmesser der Kugel muss dabei deutlich größer als die Schichtdicke sein und die Rauheiten deutlich geringer. Die in der Arbeit vorgestellten Messungen wurden bei der BMW AG mit einer Kugel mit dem Durchmesser von 30 mm durchgeführt. Da die Schichtdicke prozessbedingt auf einer Probe variieren kann, wurden jeweils fünf Messungen pro Schicht durchgeführt. Die Abweichung wird auf 5 % geschätzt, was auf die subjektive Beurteilung der Schichtgrenzen im Mikroskopbild zurückzuführen ist. Außerdem kommt es zu einem leichten Verschmieren der Schichten und damit zu einer Verbreiterung der Schichtgrenzen im Mikroskopbild.

##### Nanoindentation

Mit Hilfe der Nanoindentation werden die Härte und der Elastizitätsmodul (E-Modul) dünner Schichten experimentell bestimmt. Optimalerweise beträgt die Eindringtiefe des Indenters maximal 10 % der Schichtdicke, weshalb aufgrund der dünnen Schichten ein Berkovich-Diamant (dreiseitige Pyramide) als Nanoindenter eingesetzt wird. Damit werden Eindringtiefen im Nanometerbereich ermöglicht. Dies reduziert den Einfluss des Substrats, wobei dafür der Einfluss der Topografie zu berücksichtigen ist. Während der Lastaufbringung des Diamanten auf die zu untersuchende Probe wird die Belastungskurve aufgenommen. Im Anschluss wird eine Entlastungskurve aufgenommen. Aufgrund von plastischen Verformungen weisen die Kurven Hysterese auf (Abbildung 3.1). Die erreichte Höhe ist deshalb nach der Entlastung nicht mehr identisch mit der Ausgangshöhe, also dem Startpunkt der Messung. Zur Auswertung der Last-Tiefen-Profile wird die Methode von Oliver und Pharr verwendet [102]. Die Kontakttiefe  $h_c$  wird dabei aus der Entlastungskurve und einer angelegten Tangente im Punkt der maximalen Eindringtiefe berechnet. Die Kontaktfläche ist mit der bekannten Indentergeometrie und der experimentell bestimmten

### 3.2 Analyse von Mechanik und Morphologie der Schichten

Kontakttiefe zu berechnen. Die Kontaktfläche kann bei einem perfekten Berkovich-Indenter abgeschätzt werden mit [102]

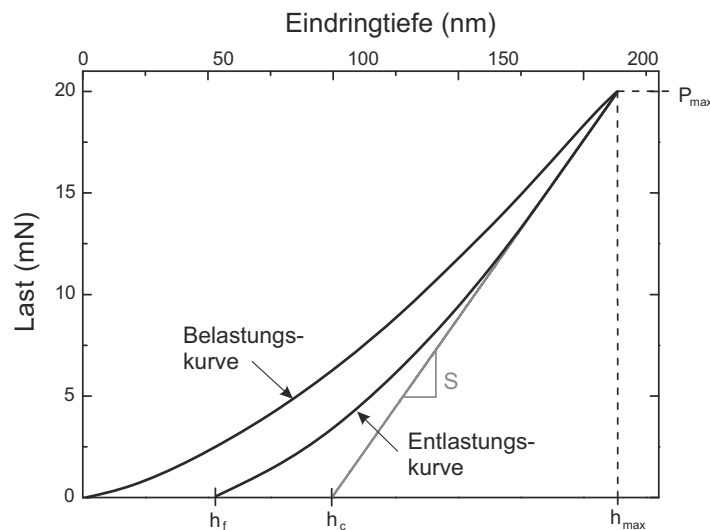
$$A(h_c) = 24,5 h_c^2. \quad (3.2)$$

Bei bekannter Kontaktsteifigkeit  $S$  folgt für den Elastizitätsmodul [102]

$$E = \frac{\sqrt{\pi} S}{2\sqrt{A}}. \quad (3.3)$$

Für die Kontaktsteifigkeit  $S$  wird im Allgemeinen die Steigung im Punkt maximaler Belastung und Eindringtiefe betrachtet. Für die Härte  $H$  folgt bei bekannter Kontaktsteifigkeit [102]

$$H = \frac{P_{max}}{A}. \quad (3.4)$$



**Abbildung 3.1:** Last-Tiefenprofil zu Ermittlung von Härte und E-Modul dünner Schichten nach Oliver-Pharr.

Im Rahmen der Arbeit wurden die Schichten bei der BMW AG vermessen. Dabei wurden jeweils 20 Messungen durchgeführt und die Messergebnisse gemittelt. Dies reduziert den Einfluss potentiell inhomogener Oberflächenrauheiten. Es wurde der Nanohardness Tester von CSM Instruments verwendet. Die aufgebrachte Maximallast betrug 20 mN bei einer linearen Belastungsgeschwindigkeit von  $1,0 \mu\text{m min}^{-1}$ . Eine regelmäßige Kalibrierung mit einer Quarz-Kalibrierprobe stellte die gleich bleibende Geometrie des Diamanten sicher. Außerdem wurde die Härte in der Reibspur mittels Multiple-Partial-Unloading-Indentation untersucht, wobei 25 Tiefenwerte je Indent aufgenommen wurden. Diese Untersuchungen wurden am Fraunhofer Institut für Schicht- und Oberflächentechnik (IST) an einem Hysitron Triboindenter (Minneapolis, USA) durchgeführt. Dabei wurden jeweils mindestens 36 Indentationen pro Reibspur und zum Vergleich 25 Indentationen außerhalb der Reibspur durchgeführt. Dabei betrug die maximale Last 18 mN. Die ausgewertete Eindringtiefe lag zwischen 15 nm bis 80 nm. Der Fehler bei diesem Messverfahren hängt maßgeblich von der Rauheit ab. Aufgrund der Rauheitsspitzen wird an der Oberfläche eine deutlich reduzierte Nanohärte erwartet [103, 104].

### Schichthaftung

Die Schichthaftung gibt an, wie gut die Haftung von Schichten auf den Substraten ist. Der Scratch- bzw. Ritztest ist eine Messmethode, um die Haftung qualitativ zu überprüfen (Details zur Methode in [105–107]). Eine Analyse der dabei entstehenden Verschleißspur gibt Aufschluss über die kritische Last, bei der die Schicht sich ablöst. Auch mit der Rockwell-Eindringprüfung wird die Schichthaftung destruktiv untersucht.

Im Rahmen der Arbeit wurde dazu bei der BMW AG ein Rockwell-C-Diamant mit einer Kraft von etwa 1,4 kN in die Probe eingedrückt (Briro R, ITW Test & Measurement GmbH), sodass sich die Schicht plastisch verformte. Die sich ergebenden Bilder der Ausbrüche gaben Aufschluss über Adhäsion und Schichtsprödigkeit. Das Rissnetzwerk wurde anhand von Vergleichstabellen klassifiziert. Die Klassifizierung erfolgt dabei in sechs Haftklassen [108, 109]. Bei einer hohen Haftfestigkeit sind feine Risse zu beobachten. Löst sich die Schicht in weitem Umfeld um die Eindringstelle, so liegt eine schlechte Haftfestigkeit vor. Die auf diese Weise untersuchte Schichthaftung ermöglichte einen qualitativen Vergleich und erlaubte einen Vergleich der Schichthaftung verschiedener Beschichtungschichten. Allerdings ist zu berücksichtigen, dass die Einteilung in Haftklassen auf einer subjektiven Einschätzung beruht.

---

#### 3.2.2 Auflichtmikroskopie

---

Bei der Verwendung von Mikroskopen wird die vergrößernde Wirkung von Linsensystemen zur Abbildung von Objekten verwendet. Auflichtmikroskopie ermöglicht die Beurteilung von Verschleißmechanismen sowie Oberflächenveränderungen. In der Arbeit wurde die Hellfeld-Auflichtmikroskopie bei der BMW AG mit dem Auflichtmikroskop Axio Imager M1m der Firma Zeiss (Oberkochen, Deutschland) durchgeführt. Durch die Verbindung des Mikroskops mit einem Rechner konnten geometrische Vermessungen von Reibspuren und Reibkalotten vorgenommen werden.

---

#### 3.2.3 Rauheitsbestimmung mittels Konfokalmikroskopie

---

Die Rauheit ist für tribologische Untersuchungen von essentieller Bedeutung, da die Rauheit die reale Kontaktfläche zwischen der Schicht und dem Gegenkörper bestimmt. Die Rauheit kann sowohl optisch als auch taktil bestimmt werden. An dieser Stelle sollen nur die Rauheitskennwerte dargestellt werden, die für die Arbeit ausgewertet wurden. Die Rauheit kann im Profilschnitt oder flächenhaft bestimmt werden, wobei die flächenhafte Rauheitsmessung optisch erfolgt. In DIN EN ISO 25178-2 [110] sind die Oberflächenkenngrößen dargestellt. In der Arbeit wurden die Rauheitskennwerte bei der BMW AG mit dem Zylinderinspektor  $\mu$ surf bestimmt (NanoFocus, Oberhausen, Deutschland). Dabei handelt es sich um ein Konfokalmikroskop. Das Objektiv scannt dabei verschiedene Höhen der Probe ab. Die zu messende Oberfläche wird dazu von einer externen Hochleistungs-Xenon-Lichtquelle beleuchtet. Auf den Detektor gelangt nur das fokussierte Licht, während das nicht fokussierte Licht von einer rotierenden Nipkow-Scheibe, einer Scheibe mit 120 000 Pinholes, ausgeblendet wird. Die verschiedenen Höhenbilder ergeben in Summe ein dreidimensionales Bild der Oberfläche  $A$ . Daraus konnten folgende Größen bestimmt werden:  $S_q$  als Standardabweichung der mittleren Höhen

$$S_q = \frac{1}{A} \sqrt{\int \int_A z^2(x, y) dx dy} \quad (3.5)$$

### 3.2 Analyse von Mechanik und Morphologie der Schichten

und  $S_a$  als arithmetische Mittelhöhe also als arithmetisches Mittel vom Betrag der Höhe von der mittleren Ebene der Oberfläche

$$S_a = \frac{1}{A} \int \int_A |z(x, y)| dx dy. \quad (3.6)$$

Die Bildgröße betrug  $560 \mu\text{m} \times 560 \mu\text{m}$ . Die Auflösung in z-Richtung betrug  $<10 \text{ nm}$  und in x- und y-Richtung  $1,6 \mu\text{m}$ . Als Cut-Off-Filter wurde der Wert  $250 \mu\text{m}$  gewählt.

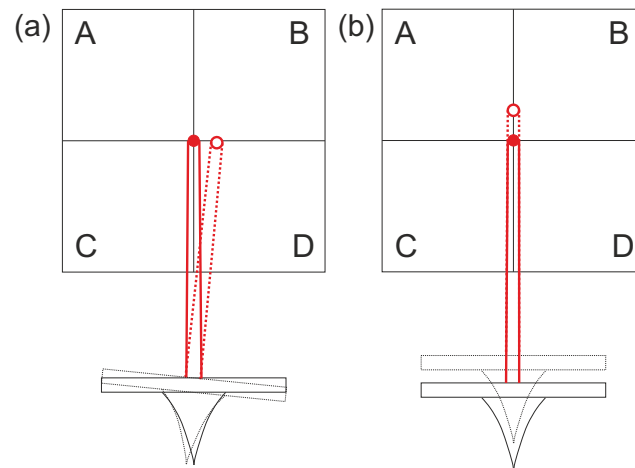
Um zusätzlich die Rauheit auf einer kleineren Skala bewerten zu können, wurde die Rasterkraftmikroskopie verwendet (Abschnitt 3.2.4).

---

#### 3.2.4 Rasterkraftmikroskopie

---

Rasterkraftmikroskopie (AFM: Atomic Force Microscopy) nutzt die Kraft zwischen einer Spitze und einer Probenoberfläche, um unter anderem auf Oberflächentopografie und Reibung zu schließen. Eine meist konische oder pyramidale Spitze mit einem Radius von wenigen Nanometern ist an einem Biegebalken (engl. Cantilever) befestigt, der über Piezoaktuatoren gesteuert werden kann und damit über eine Oberfläche rastert. Eine Methode zur Detektion der Verbiegung ist das Ausnutzen eines Laserstrahls, der auf die obere Seite des Cantilevers gerichtet ist und auf eine positionsempfindliche Photodiode reflektiert wird. In Abhängigkeit von der Topografie und den wirkenden Kräften kommt es zur Verbiegung des Cantilevers, sodass der Laserstrahl auf der Photodiode auf eine andere Position gelenkt wird. Soll die Topografie der Probe analysiert werden, so wird die Differenz im Signal  $(A+B)-(C+D)$  ausgewertet. Soll hingegen auf den Reibwert geschlossen werden, so wird die Differenz  $(A+C)-(B+D)$ , also die Torsion des Cantilevers, ausgewertet (vgl. Abbildung 3.2). Diesen Modus bezeichnet man als Lateralkraftmikroskopie (LFM: Lateral Force Microscopy) oder Reibungskraftmikroskopie (FFM: Friction Force Microscopy). In der Ar-



**Abbildung 3.2:** Modi bei AFM Messungen: (a) Modus zur Aufnahme von Reibwerten (LFM), (b) Modus zur Aufnahme der Oberflächentopografie.

beit wird die Rauheit im intermittierenden Modus gemessen. Dazu wird der Cantilever in Schwingungen versetzt (feste Anregungsfrequenz), wodurch die Spitze, im Gegensatz zum permanenten Kontakt im LFM-Modus, nur im Umkehrpunkt der Schwingung die Probe berührt und somit die lateralen Kräfte auf Spitze und Oberfläche minimiert werden. Durch das Rastern über die Oberfläche kommt es, aufgrund sich ändernder Topografie und sich ändernder Wechselwirkungen zwischen Probenoberfläche und Spitze, zu Änderungen der Phase und der Schwingungsamplitude. In diesem Modus wird die Schwingungsamplitude



konstant gehalten, indem eine Rückkopplungsschleife den Abstand zwischen Probe und Sonde variiert. Basierend darauf ist ein Rückschluss auf die Topografie möglich. Die Messungen wurden an der Technischen Universität (TU) Darmstadt durchgeführt. Dazu wurde ein Rasterkraftmikroskop von Dimension Icon (Bruker) verwendet. Für die Rauheitsmessungen wurden PPP-ZEIHR Cantilever von NANOSENSORS (Neuchâtel, Schweiz) verwendet. Die Bildgröße betrug jeweils  $10\text{ }\mu\text{m} \times 10\text{ }\mu\text{m}$ , wobei die Rauheit in einem Bereich von  $1\text{ }\mu\text{m} \times 1\text{ }\mu\text{m}$  bestimmt wurde. Die Reibung wurde mittels LFM gemessen. Für die Untersuchung der a-C:H-Schichten wurden Multi75Al-G Silizium-Spitzen von Budgetsensors (Sofia, Bulgarien) verwendet, während für die ta-C-Schichten ContDLC-Spitzen verwendet wurden. Die Bildgröße betrug für die a-C:H-Schichten  $3,7\text{ }\mu\text{m} \times 3,7\text{ }\mu\text{m}$  und für die ta-C-Schichten  $5\text{ }\mu\text{m} \times 5\text{ }\mu\text{m}$ . Die Geschwindigkeit betrug  $3\text{ }\mu\text{m s}^{-1}$  bzw.  $20\text{ }\mu\text{m s}^{-1}$ .

Es wurden auch Reibspuren auf ta-C-Schichten mittels Rasterkraftmikroskopie untersucht. Dabei betrug die Bildgröße jeweils  $2\text{ }\mu\text{m} \times 2\text{ }\mu\text{m}$ . Die Scangeschwindigkeit für die Bestimmung der Rauheit betrug  $2\text{ }\mu\text{m s}^{-1}$  und für die Bestimmung der Reibwerte im LFM-Modus  $8\text{ }\mu\text{m s}^{-1}$ . Die inverse Sensitivität wurde aus der linearen Steigung einer Kraft-Abstands-Kurve auf einer Saphir-Probe bestimmt. Die Abschätzung der Federkonstante fand durch Messung des thermischen Rauschens und anschließendem Fit des aufgenommenen Spektrums statt. Für die Silizium Multi75Al-G Cantilever ergab sich eine Federkonstante von  $1\text{ N m}^{-1}$  bis  $3\text{ N m}^{-1}$  und für die ContDLC-Cantilever ein Wert von  $0,2\text{ N m}^{-1}$  bis  $0,35\text{ N m}^{-1}$ . Die Kalibrierung der lateralen Kraft fand nach der Methode von Varenberg et al. statt [111]. Verwendet wurde ein TGF11-Kalibriergitter ( $\mu\text{mash}$ ). Die Reibungsbilder wurden für verschiedene Kräfte aufgenommen. Für die Messung der Reibung wurden die erhaltenen Werte der lateralen Kraft gegen die Normalkraft aufgetragen und die Steigung der Geraden als Reibwert bestimmt. Dieser wird im Folgenden als LFM-Reibwert bezeichnet.

Da sich auf der Oberfläche Schmutzpartikel befinden können, wurden zur Auswertung der Rauigkeit zum Teil nur einzelne Bildbereiche ausgewertet.

Eine detaillierte Abhandlung zum Thema Rasterkraftmikroskopie in der Nanotribologie bietet Bhushan [112].

---

### 3.3 Untersuchung der tribologischen Eigenschaften

---

Zur Untersuchung der tribologischen Eigenschaften geschmierter Systeme wurden verschiedene Tribometer verwendet, die im Folgenden vorgestellt werden.

---

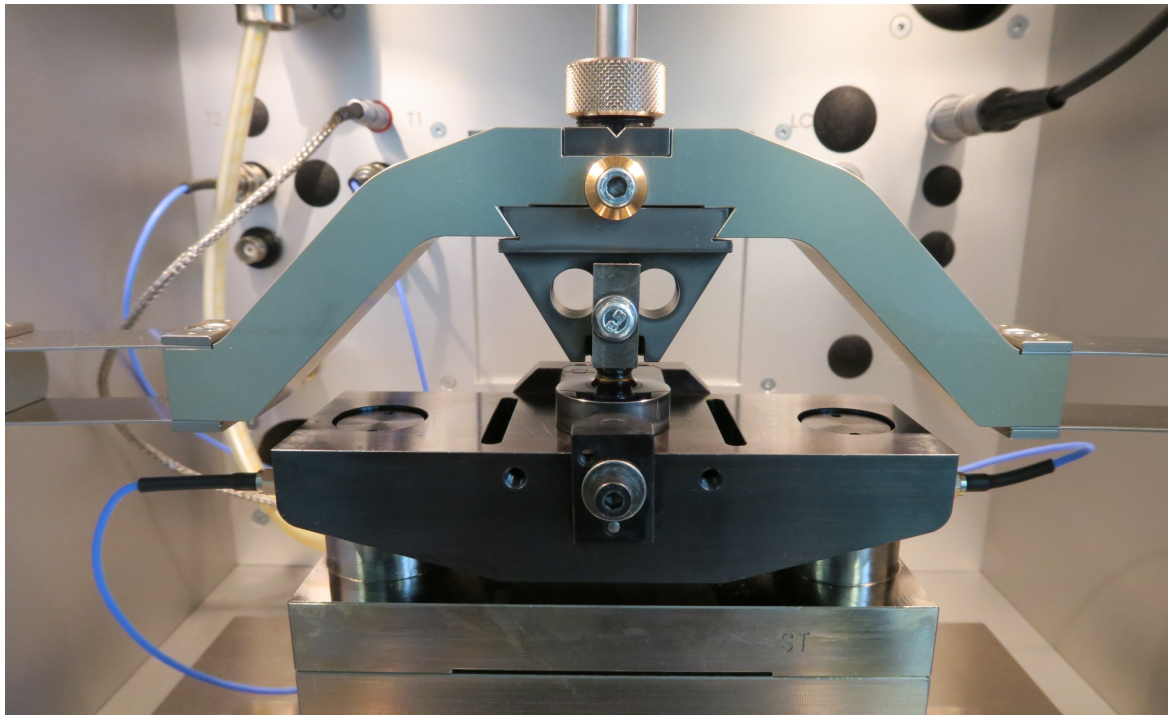
#### 3.3.1 Schwing-Reib-Verschleiß Tribometer

---

Schwing-Reib-Verschleiß Tribometer (SRV®) werden zur zeitaufgelösten Messung von Reibwerten eingesetzt. In einer Kugel-Scheibe- oder Zylinder-Scheibe-Geometrie wird eine Normalkraft aufgebracht. Die Berechnung des Reibwerts erfolgt über die aufgebrachte Kraft und die gemessene Tangentialkraft. Die Wirkung von Schmierstoffen, Werkstoffen und Beschichtungen können in diesem System modellhaft untersucht werden.

Die Messungen wurden bei der BMW AG an einem SRV 5 der Firma Optimol Instruments (München, Deutschland) durchgeführt. Das System bietet die Möglichkeit, sowohl oszillierend als auch rotierend das Reib- und Verschleißverhalten zu untersuchen. Allerdings wurde im Rahmen der Arbeit nur in Oszillation gemessen, weshalb auf den Rotationsmodus an dieser Stelle nicht weiter eingegangen wird. Aufgrund der Softwaresteuerung des Prüfverfahrens können individuelle Prüfprofile angelegt werden. Zum SRV-System gehört die Testkammer, die die Aufnahmeeinheit der Prüfkörper beinhaltet. Der Mechanik-Unterbau mit integrierter Elektronik beinhaltet die Messelektronik mit Leistungsverstärkung und Ausga-

### 3.3 Untersuchung der tribologischen Eigenschaften



**Abbildung 3.3:** Aufbau des Schwing-Reib-Verschleiß Tribometers (SRV 5) für Messungen im Oszillationsmodus.

beelektronik.

Der Aufbau im Oszillationsmodus ist in Abbildung 3.3 dargestellt. Die Kugel oszilliert mit gegebener Frequenz und Amplitude über die Probe. Eine detaillierte Darstellung der SRV-Tribometer findet sich in Mang et al. [113], wobei dort die Vorgängerversion des SRV 5 beschrieben wird. Der wesentliche Unterschied zu den Vorgängerversionen ist die Verwendung von digitalen Filtern im SRV 5. Deshalb kann es zwischen den Gerätegenerationen zu Abweichungen kommen. So liegt die Grenzfrequenz beim SRV 4 bei 485 Hz und beim hier verwendeten SRV 5 bei 34 kHz (Angabe des Herstellers, Juli 2016). Daraus ergibt sich, dass in der neuen Gerätegeneration höhere Frequenzanteile mitgemessen werden.

Über eine Heizung wird die Temperatur eingestellt. Für die Reibwertmessung werden Piezokraftmesselemente verwendet. Die Kraft wird über eine Prüflastkassette (3 N bis 2500 N) eingestellt. Im Oszillationsmodus wird ein elektromagnetischer Linearmotor verwendet. Der Gleitweg (Stroke) beträgt 1 mm. Es ist zu berücksichtigen, dass in der Standardkonfiguration Spitzenreibwerte und keine Effektivreibwerte angegeben werden. Diese Thematik wird jedoch zu Beginn der Ergebnis- und Diskussionsdarstellung behandelt (Abschnitt 5.2). Im Allgemeinen wird die Reproduzierbarkeit der Messwerte auf 5 % beziffert.

---

#### 3.3.2 Tribologie-Messzelle

---

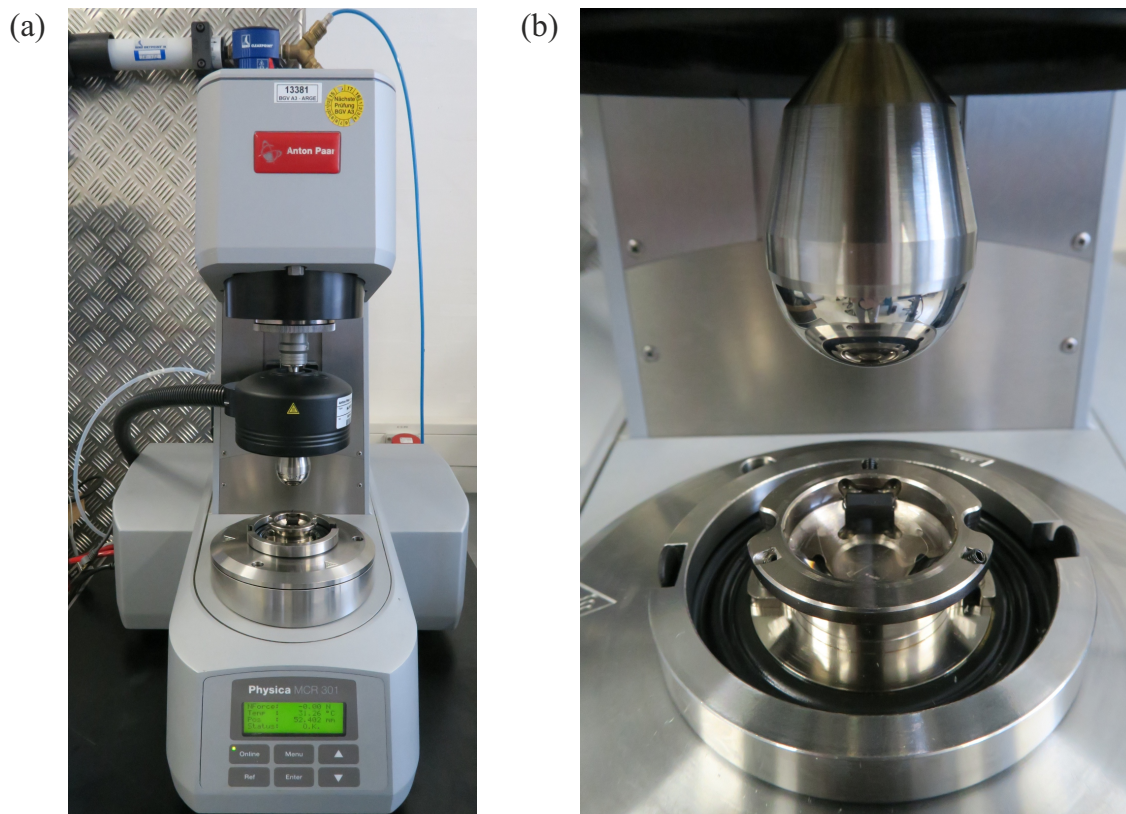
Rheometer und Tribometer haben ähnliche Anforderungen [114]: Kräfte und Bewegungen sind definiert vorzugeben und die Reaktion des Systems ist zu bestimmen. Für eine Rotationsbewegung sind Momente, Normalkraft, Geschwindigkeit bzw. Drehzahl und Position auf dem Rotationsumfang vorzugeben oder zu messen. Daraus lassen sich für den jeweiligen Zweck die charakteristischen Kenngrößen ableiten. Durch die Optimierung sehr präziser Bewegungen und der Momente im Rheometer kann ein erweitertes Rheometer für tribologische Messungen verwendet werden. Die Tribologie-Messzelle der Firma Anton-Paar (Ostfildern, Deutschland) ist ein erweitertes Rheometer MCR-301.

#### Rheometereinheit

Für die Messung der dynamischen Viskosität wurde ein Doppelspaltssystem verwendet. In einem engen Ringspalt zwischen einem starren äußeren Zylinder und einem inneren Rotationszylinder befindet sich die zu charakterisierende Flüssigkeit. Während der Rotation wird die Flüssigkeit geschert und bremst damit den inneren Rotationszylinder. Durch die Steuerung mit einem CSR-System (controlled shear-rate) wird die Schergeschwindigkeit konstant gehalten und die Schubspannung gemessen. Daraus ergibt sich die dynamische Viskosität. Die Messungen wurden bei der BMW AG durchgeführt. Zu Beginn der Messung wurde die Flüssigkeit in den äußeren Zylinder gefüllt und der innere Zylinder heruntergefahren, sodass sich der innere Zylinder im äußeren Zylinder befand. Potentiell überschüssiges Schmierstoffvolumen wurde mit Hilfe einer Pipette entfernt. Auf diese Weise lässt sich das Flüssigkeitsvolumen bestmöglich reproduzieren und der Fehler wird auf unter 5 % geschätzt.

#### Geschwindigkeitsaufgelöste Messung des Reibwerts

Für die geschwindigkeitsaufgelöste Messung des Reibwerts (Stribeck-Kurve), wird ein System aus drei Plättchen mit einer aufliegenden Kugel verwendet. Peltier-Elemente temperieren die Tribologie-Messzelle T-PTD200 (im Folgenden als Tribomesszelle bezeichnet), weshalb zusätzlich eine Gegenkühlanlage verwendet wird. Außerdem wird eine Haube H-PTD200 verwendet, die ebenfalls durch Peltier-Elemente temperiert wird. Die Kugel ist in einem Schaft befestigt, über den die Kugel in Rotation versetzt werden kann. Außerdem ist eine Einstellung der gewünschten Kraft möglich (vgl. Abbildung 3.4). In der vorliegen-

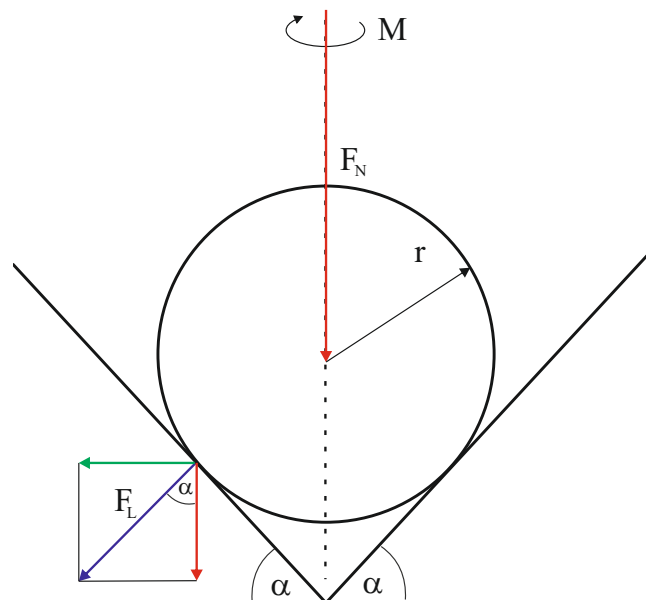


**Abbildung 3.4:** (a) Darstellung der Tribomesszelle, (b) Detailaufnahme der Kugelaufnahme und des Probenhalters.

### 3.4 Physikalisch-Chemische Oberflächen- und Schichtanalytik

den Arbeit wurde die Temperatur auf 80 °C bzw. 100 °C eingestellt. Die Plättchen wurden in einem Probenhalter befestigt, in den zusätzlich ein Schmierstoff eingebracht wurde. Die Plättchen wurden in einem Winkel von 45° in den Probenhalter eingespannt. Aus der Geometrie der Anordnung, dargestellt in Abbildung 3.5, ergibt sich bei einer aufgetragenen Normalkraft  $F_N$  eine auf jedes Plättchen wirkende Kraft

$$F_L = \frac{\sqrt{2}}{3} F_N. \quad (3.7)$$



**Abbildung 3.5:** Wirkende Kräfte in der Tribomesszelle.

Die Messungen wurden bei der BMW AG durchgeführt. Im Rahmen der Messung wurde die Geschwindigkeit von  $1,1 \cdot 10^{-4} \text{ m s}^{-1}$  bis  $3,7 \text{ m s}^{-1}$  durchgefahren (logarithmisch). Pro Stribeck-Kurve betrug der Gleitweg 127 m. Durch das Anziehen der Befestigungsschrauben kann es zu einem Verkippen der Prüfkörper kommen, wodurch der Winkel nicht bei exakt 45° liegt. Das Verkippen der Probe kann zu einer nicht homogenen Kraftaufbringung führen, was eine potentielle Fehlerquelle darstellt.

---

#### 3.3.3 Zusätzliches Tribometer

---

Da die gemessenen Reibwerte systemabhängig sind, wurden einzelne Messungen ergänzend am Tribometer des Fraunhofer Instituts für Werkstoffmechanik (IWM) durchgeführt. Das Tribometer ist ausführlich in Korres und Dienwiebel [115] dargestellt. Allerdings wurde für die hier vorgestellten Messungen nicht das gesamte Potential des Aufbaus genutzt (z.B. die Online-Verschleißmessung mittels holografischer Mikroskopie). Des Weiteren wurde das Instrument für die Messungen modifiziert und die Probe mit einem Peltierelement geheizt. Es wurde mit einer Initialschmierung gearbeitet. Gemessen wurde reversierend mit einer Kugel mit einem Durchmesser von 3 mm bei einem Stroke von 10 mm, einer Last von 4,5 N und einer Geschwindigkeit von  $0,1 \text{ m s}^{-1}$ .

---

### 3.4 Physikalisch-Chemische Oberflächen- und Schichtanalytik

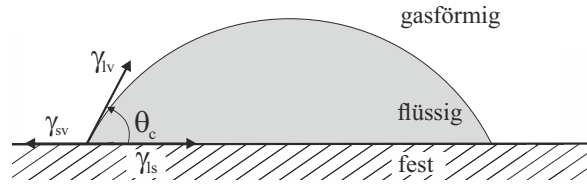
---

Im Folgenden werden die Methoden vorgestellt, die für die physikalisch-chemische Oberflächen- und Schichtanalytik verwendet wurden.



## 3.4.1 Kontaktwinkelmessungen

Beim Kontakt zweier kondensierter Phasen wird die geometrische Form der Phasengrenze durch die Wechselwirkung zwischen den Phasen bestimmt. Wird ein Tropfen einer Flüssigkeit auf eine Oberfläche gegeben, wird dieser aufgrund von intermolekularen Kräften der Adhäsion verformt (z.B. van-der-Waals-Kräfte). Die Messung der Kontaktwinkel ermöglicht deshalb die Bestimmung der Oberflächenenergie. Die bekannteste Methode, das Benetzungsverhalten zu beschreiben, ist auf T. Young im Jahr 1805 zurückzuführen [116]. Die Gleichung von Young beschreibt das Gleichgewicht der Oberflächenspannungen an der Drei-Phasen-Grenze (Abbildung 3.6).



**Abbildung 3.6:** Kontaktwinkelmessung: Ein Flüssigkeitstropfen wird auf die zu untersuchende Oberfläche gegeben und der von der Oberflächenenergie abhängige Kontaktwinkel wird gemessen.

Dazu wird eine bekannte Flüssigkeit auf die zu untersuchende Oberfläche gegeben. Der resultierende Kontaktwinkel  $\Theta_c$  ist abhängig von den Oberflächenenergien  $\gamma_i$

$$\gamma_{sv} = \gamma_{ls} + \gamma_{lv} \cos \Theta_c. \quad (3.8)$$

Der Kontaktwinkel  $\Theta_c$  kann gemessen werden und die Oberflächenenergie  $\gamma_{lv}$  sollte bekannt sein. Die Differenz  $(\gamma_{sv} - \gamma_{ls})$  wird als Benetzungsspannung oder Adhäsionsspannung bezeichnet. Dupré stellte eine Beziehung zwischen der Oberflächenspannung und der Adhäsionsenergie  $W_A$  her [117, 118]

$$W_A = \gamma_{lv} + \gamma_{sv} - \gamma_{ls}. \quad (3.9)$$

Zusammen mit der Gleichung von Young, ergibt sich daraus

$$W_A = \gamma_{lv} + \gamma_{lv} \cdot \cos \Theta_c = \gamma_{lv} \cdot (1 + \cos \Theta_c). \quad (3.10)$$

In der vorliegenden Arbeit wurde das Benetzungsverhalten mit einem Kontaktwinkel-Goniometer an der TU Darmstadt untersucht (OCA, DataPhysics Instruments). Dabei wurde ein ruhender 2 µl Tropfen Millipore Wasser auf der Oberfläche platziert und der Kontaktwinkel über die Young-Laplace-Anpassung bestimmt. Angegebene Kontaktwinkel wurden aus mindestens fünf Messungen pro Probe gemittelt. Die Rauheit der Oberfläche kann die Kontaktwinkelmessung beeinflussen. Bei einer Rauheit im Bereich von 1 nm bis 0,5 µm, in dem auch die Rauheit der untersuchten Proben lag, kann der Effekt auf den Kontaktwinkel  $\Theta_c$  durch die Wenzel-Gleichung [119] beschrieben werden über

$$\cos \Theta_{app} = a_{rau} \cdot \cos \Theta_c, \quad (3.11)$$

wobei  $\Theta_{app}$  der scheinbare Kontaktwinkel und  $a_{rau}$  das Verhältnis des tatsächlichen und des projizierten Oberflächenbereichs ist ( $a_{rau} \geq 1$ ). Für Kontaktwinkel unter 90° ist der scheinbare Kontaktwinkel durch die Oberflächenrauheit geringer als der tatsächliche und für Kontaktwinkel über 90° ist der scheinbare Kontaktwinkel größer.

---

#### 3.4.2 Rasterelektronenmikroskopie

---

Elektronenmikroskope weisen im Vergleich zu Lichtmikroskopen eine höhere Auflösung auf, weshalb auch kleinere Strukturen untersucht und abgebildet werden können. Elektronen haben Wellen- und Teilcheneigenschaften. Im Wellenbild der Elektronen kann die Wellenlänge nach de Broglie<sup>ii</sup> dargestellt werden als

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{\sqrt{2m_e E_{\text{kin}}}}, \quad (3.12)$$

wobei  $h$  das Plancksche Wirkungsquantum,  $p$  den Impuls,  $m_e$  die Elektronenmasse und  $E_{\text{kin}}$  die kinetische Energie darstellt. Damit kann die höhere Auflösung auf die kleineren Wellenlängen von Elektronen im Vergleich zu Photonen zurückgeführt werden. Treffen Elektronen auf eine Probe, so können diese transmittieren oder gestreut werden. Außerdem können Sekundärelektronen und Röntgenstrahlung emittiert werden. Die Elektronen können nach der Interaktion durch mikroskopische oder spektroskopische Methoden Informationen über die Probe geben. In den folgenden Abschnitten werden die in der Arbeit verwendeten mikroskopischen und spektroskopischen Verfahren beschrieben. Die hier dargestellten Methoden basieren auf den Darstellungen in Egerton [120] und Butt et al. [56].

Rasterelektronenmikroskope (SEM: Scanning Electron Microscope) verwenden für die Abbildung einen Elektronenstrahl. Die Elektronen werden aus einem Heizdraht oder einer Feldemissionsspitze emittiert und durch ein elektrisches Potential beschleunigt. Das Bild der Elektronenquelle wird durch eine Kondensorlinse auf die Kondensorblende projiziert. Eine Objektivlinse fokussiert den Strahl, der durch Spulen (elektromagnetische Wechselwirkung) über die Probenoberfläche rastert. Treffen die Elektronen auf die Probe, wird ein Teil der Energie auf die Elektronen der Atome an der Oberfläche übertragen, sodass einige Sekundärelektronen emittiert werden. Diese Sekundärelektronen sind niederenergetisch ( $\approx 20$  eV), weshalb nur oberflächennahe Elektronen ( $\approx 1$  nm) emittiert und analysiert werden [56]. Die emittierten Elektronen werden von einem Detektor gesammelt und die Intensität über die eingestellte Position des Elektronenstrahls abgebildet. Dies ermöglicht dreidimensionale Eindrücke von der Probenoberfläche. Um eine elektrische Aufladung der Oberfläche zu verhindern, sollten die Oberflächen elektrisch leitfähig sein, oder die Oberfläche mit einer dünnen metallischen Schicht beschichtet werden. Um die Streuung der Elektronen mit Gasmolekülen zu minimieren, werden die Messungen im Vakuum durchgeführt. Neben Sekundärelektronen werden auch Primärelektronen rückgestreut und Röntgenstrahlung generiert. Die rückgestreuten Elektronen wurden in der Arbeit nicht analysiert. Die Röntgenstrahlung kann spektroskopisch analysiert werden und liefert Informationen über die Probenzusammensetzung (Abschnitt 3.4.4).

Die in der Arbeit vorgestellten Messungen wurden bei der BMW AG an einem Supra 40VP Rasterelektronenmikroskop der Carl Zeiss AG durchgeführt. Die Beschleunigungsspannung betrug 2 kV bis 5 kV.

---

#### 3.4.3 Transmissionselektronenmikroskopie

---

Auch Transmissionselektronenmikroskope (TEM: Transmission Electron Microscope) nutzen für die Abbildung einen Elektronenstrahl, der mittels einer Elektronenquelle erzeugt und mit Anoden beschleunigt wird. Der Strahl wird über Kondensorlinsen auf die Probe fokussiert. Die zu untersuchende Probe befindet sich zwischen den Kondensorlinsen und einer Objektivlinse. Weitere Linsen sorgen für die Vergrößerung. Es gibt die Möglichkeit,

---

<sup>ii</sup> Louis V. de Broglie, 1892-1987, französischer Physiker.

im Beugungs- oder im bildgebenden Modus zu arbeiten. Aufgrund der starken Wechselwirkung der Elektronen mit der Materie und der Analyse der transmittierten Elektronen, werden dünne Proben benötigt. Deshalb ist in der Regel vor der Analyse eine Präparation notwendig. Die in der Arbeit verwendete FIB-Präparationsmethode wurde bereits in Abschnitt 3.1.2 dargestellt. Eine Kontrastanalyse kann zusätzlich Aufschluss über den Abstand von Netzebenen geben.

In dieser Arbeit wurden TEM-Messungen am Karlsruher Institut für Technologie durchgeführt. Es wurde das Titan<sup>3</sup> 80-300 von der Firma FEI (Hillsboro, USA) verwendet. Der genaue Aufbau ist in Zhang [121] dargestellt.

---

#### 3.4.4 Energiedispersive Röntgenspektroskopie

---

Spektroskopische Methoden werden verwendet, um Strahlung nach ihrer Wellenlänge bzw. Energie zu zerlegen. Die verwendeten spektroskopischen Methoden werden im Folgenden erläutert. Das prinzipielle Termschema der energiedispersiven Röntgenspektroskopie (EDX: Energy dispersive X-ray Spectroscopy) ist in Abbildung 3.7 dargestellt. Trifft ein Elektron auf die Probe kann es inelastisch an einem Elektron, welches sich auf einem niedrigen Energielevel befindet, gestreut werden. Dadurch wird das Elektron aus der inneren Schale herausgeschlagen und hinterlässt ein Loch. Allerdings bleibt das Atom nur für etwa  $10 \cdot 10^{-15}$  s im angeregten Zustand [120], bis ein Elektron auf das ursprüngliche Energieniveau des herausgeschlagenen Elektrons fällt. Dabei wird Röntgenstrahlung abgestrahlt, die charakteristisch für das jeweilige Element ist (charakteristische Röntgenstrahlung), da sie der Energiedifferenz zwischen dem oberen und unteren Energieniveau im Atom entspricht. Deshalb kann diese Methode verwendet werden, um Informationen über die Elementverteilung zu erhalten. Im Spektrum wird zusätzlich zu den charakteristischen Peaks ein Hintergrund beobachtet, der durch Bremsstrahlung, also das Abbremsen der Elektronen in der Probe, verursacht wird. Aufgrund des geringen Wirkungsquerschnitts von Atomen mit niedrigen Massen, kann mit EDX kein Wasserstoff nachgewiesen werden. Allerdings wurde diese Methode verwendet, um die Oberflächen, Gegenkörper und Verschleißpartikel auf ihre Zusammensetzung hin zu untersuchen. Dabei wurden die in den Abschnitten 3.4.2 und 3.4.3 beschriebenen Elektronenmikroskope verwendet.

---

#### 3.4.5 Röntgenphotoelektronenspektroskopie

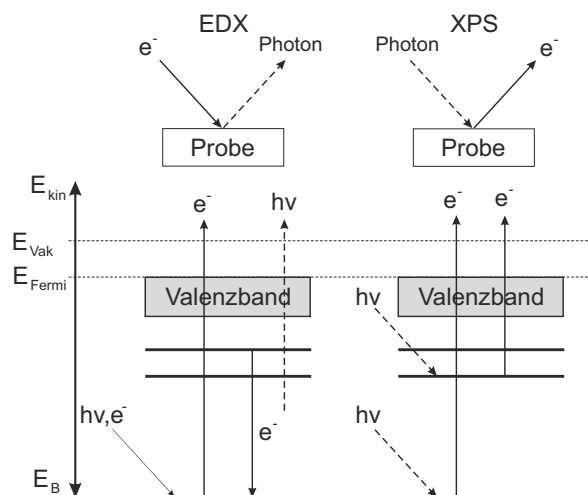
---

Mit der Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS: X-ray Photoelectron Spectroscopy) lassen sich die chemischen Bindungszustände (z.B. der  $sp^3$ -Bindungsanteil) zerstörungsfrei abschätzen (vgl. Mérel [122]). Die Probenoberfläche wird mit monochromatischer Röntgenstrahlung ( $E > 1$  keV) bestrahlt. Dabei werden Elektronen auf niedrigen Energieniveaus aus den Atomen herausgestoßen und die kinetische Energie bestimmt (vgl. Abbildung 3.7). Damit können elementspezifische Bindungsenergien bestimmt werden. Ein XPS-Spektrometer ist aus einer Lichtquelle, einem Elektronenenergie-Analysator und einem Elektronendetektor aufgebaut. Die herausgeschlagenen Photoelektronen werden mit Hilfe eines Linsensystems im Spektrometer auf die Analysatoröffnung fokussiert. Mit der angelegten Bremsspannung und dem Analysator ist eine energieselektive Analyse möglich. Ist die Anregungsenergie der Röntgenphotonen  $h\nu$  größer als die Bindungsenergie  $E_B$ , so folgt für die kinetische Energie der Photoelektronen  $E_{kin}$

$$E_{kin} = h\nu - E_B. \quad (3.13)$$

Auch wenn Röntgenstrahlung typischerweise einige Mikrometer in die Schicht eindringt, ist die Methode oberflächensensitiv, da nur emittierte Elektronen von oberflächennahen

### 3.4 Physikalisch-Chemische Oberflächen- und Schichtanalytik



**Abbildung 3.7:** Darstellung von EDX und XPS im Termschema (Abbildung nach Butt et al. [56]).

Atomen die Probe verlassen und detektiert werden können. Wasserstoff und Helium können aufgrund des geringen Wirkungsquerschnitts mit dieser Methode nicht nachgewiesen werden.

In der Arbeit wurden XPS-Messungen an Schichten und Gegenkörperkugeln durchgeführt. Die Messungen an den Schichten wurden an der TU Darmstadt durchgeführt und die Messungen an den Kugeln am Institut für Oberflächen- und Schichtanalytik (IFOS) in Kaiserslautern. Zur Anregung wurde in beiden Fällen die monochromatisierte Al  $K\alpha$ -Linie verwendet ( $h\nu = 1486,6 \text{ eV}$ ). Es wurden die C1s- und O1s-Peaks mit hoher Auflösung aufgenommen. Der Hintergrund wurde mit einer Shirley-Funktion gefittet und abgezogen. Die quantitativen Daten wurden aus dem Integral unter den Photoelektronen-Peaks bestimmt. An der TU Darmstadt wurde ein PHI 5700 Multi-Technik Oberflächenanalysesystem von Physical Electronics verwendet. Die Passenergie betrug  $5,85 \text{ eV}$ . Die Energieauflösung lag bei etwa  $400 \text{ meV}$ , was aus der gaußschen Verbreiterung der Fermi-Kante von sputtergereinigtem Gold bestimmt wurde. Es wurde jeweils ein Bereich von  $10 \text{ mm} \times 10 \text{ mm}$  analysiert.

Am IFOS wurde ein Kratos Axis Nova verwendet und die Messungen wurden bei einem Arbeitsdruck von  $8 \cdot 10^{-9} \text{ mbar}$  durchgeführt. Die Energieauflösung ist angegeben mit  $490 \text{ meV}$  für Gold und ca.  $790 \text{ meV}$  bei Polyethylenterephthalat (PET) Materialien. Die Passenergie lag bei  $160 \text{ eV}$  für die Aufnahme des gesamten Spektrums und bei  $10 \text{ eV}$  für die Detailspektren. Aufladungseffekte wurden durch einen Self-Balancing-Low-Electron-Energy-Neutralizer kompensiert. Der Spot Slot hatte eine Größe von  $350 \mu\text{m} \times 700 \mu\text{m}$ . Aufgrund der Magnetisierbarkeit der untersuchten Proben war die Verzerrung des Magnetfeldes im Spektrometer zu berücksichtigen, um trotzdem eine genügend hohe Intensität in den Messungen zu gewährleisten. Deshalb war die Qualität der Höheneinstellung entscheidend und die Flächenneigung exakt einzustellen.

Für die Auswertung der Spektren von den Kohlenstoffschichten ist der C1s-Peak von entscheidender Bedeutung, da aus dem Peak die einzelnen Kohlenstoffbindungsarten bestimmt werden können [123]. Außerdem werden die Bindungszustände des Sauerstoffs untersucht (O1s). Tabelle 3.1 fasst die verschiedenen Bindungsarten und Bindungsenergien zusammen. Detaillierte Informationen zur Röntgenphotoelektronenspektroskopie sind in Moulder [124] zu finden.



**Tabelle 3.1:** Typische Werte für die Bindungsenergien verschiedener chemischer Zustände von Kohlenstoff und Sauerstoff. Die in der Literatur angegebenen Werte variieren zum Teil deutlich.

	Bindungsenergie (eV)	Bindungstyp	Quelle
C1s	283,3	Cr-C	[125]
C1s	284,1-284,8	C-C ( $sp^2$ )	[122, 126–129]
C1s	285,0-285,7	C-C ( $sp^3$ )	[122, 126–129]
C1s	286-286,9	C-O, C-O-C	[19, 124, 129]
C1s	287-288	O-C-O, C=O (Carbonyl)	[49, 124, 128]
C1s	288-289,4	O-C=O (Carboxyl)	[19, 52, 124]
O1s	530,0	Fe-O	[130, 131]
O1s	531,4-532,7	O-C, O=C	[130, 131]

### 3.4.6 Elektronenenergieverlustspektroskopie

Elektronenenergieverlustspektroskopie (EELS: Electron Energy Loss Spectroscopy) wird zur mikrochemischen Untersuchung verwendet. Aufgrund des Einsatzes von Transmissions-elektronenmikroskopen wird eine hohe Ortsauflösung erzielt. Die Methode erlaubt Rückschlüsse auf die chemische Zusammensetzung und es können Informationen über die chemische Bindung der Atome gewonnen werden. Dazu werden hochenergetische Elektronen auf eine Probe gelenkt und nach Streuprozessen analysiert. Das Verfahren beruht darauf, dass Elektronen beim Durchdringen von Materie ein charakteristisches Maß an Energie verlieren. Im Analysator werden diese deshalb stärker abgelenkt und treffen räumlich getrennt auf einen Detektor.

EELS-Spektren können in drei Bereiche aufgeteilt werden. Der Zero-Loss-Peak entsteht durch Elektronen, die die Probe ohne Wechselwirkung und somit mit der gleichen Energie durchdringen. Der Energiebereich bis 100 eV entsteht durch Plasmonen-Anregungen. Die Intensität und Anzahl der Plasmonen-Peaks steigt mit zunehmender Schichtdicke. Dieser Bereich kann für die Analyse des  $sp^2/sp^3$ -Hybridisierungsverhältnisses ausgewertet werden. Dazu wird die 6 eV-Linie ausgewertet, die durch den  $\pi/\pi^*$ -Übergang in graphitischem Kohlenstoff zustande kommt (vgl. [35, 85]). Der Bereich über 100 eV wird als High-Loss-Bereich bezeichnet. Dieser Bereich entsteht durch die Ionisation von Atomen. Da für die Ionisierung eine Ionisationsenergie nötig ist, zeigt das Spektrum eine scharfe Kante, die charakteristisch für das jeweilige Element ist.

In der Arbeit wird die Feinstruktur untersucht, die im Spektrum im Bereich bis 30 eV hinter der Ionisationsenergie beobachtet wird. Dieser Bereich wird auch als Nahkantenfeinstruktur (Electron Energy Loss Near Edge Structure) bezeichnet (vgl. Titantah und Lamoen [132]). Die in diesem Bereich zu beobachtenden Peaks sind auf die unbesetzten verfügbaren Elektronenzustände zurückzuführen, in die die Kernschalen-Elektronen angeregt werden können. Für Kohlenstoff ist die Feinstruktur der K-Kante auf Anregungen von 1s Zuständen in  $\pi^*$  und  $\sigma^*$ -Zustände zurückzuführen.  $\pi^*$ -Anregungen werden nur für  $sp^2$ -hybridisierten Kohlenstoff beobachtet. Deshalb kann diese Anregung für die Identifizierung bzw. Quantifizierung des  $sp^2$ -hybridisierten Kohlenstoffs genutzt werden. Durch den Vergleich mit dem  $\sigma^*$ -Peak ist es zusätzlich möglich, auf den  $sp^2/sp^3$ -Gehalt zu schließen. Der  $\sigma^*$ -Peak ist auf den Übergang des  $sp^2$ - und  $sp^3$ -hybridisierten Kohlenstoffs von 1s Elektronen in den  $\sigma^*$ -Zustand zurückzuführen. Im Spektrum wird der  $\pi^*$ -Peak bei etwa 284 eV beobachtet und der  $\sigma^*$ -Peak bei 290 eV [100]. Die zugehörigen Intensitäten sind  $I_{\pi^*}$  und  $I_{\sigma^*}$ . Diese hängen von den Betriebsparametern (Elektronenenergie, Konvergenz-Halbwinkel  $\alpha$ ,

### 3.4 Physikalisch-Chemische Oberflächen- und Schichtanalytik

Kollektiv-Halbwinkel  $\beta$ ) und der Methode zur Bestimmung von  $I_{\pi^*}$  und  $I_{\sigma^*}$  ab.

Letztere lassen sich mit verschiedenen Methoden ermitteln, wobei im Rahmen der Arbeit die Zwei-Fenster-Methode [133, 134] verwendet wurde. Dabei werden  $I_{\pi^*}$  und  $I_{\sigma^*}$  über die Integration innerhalb eines Energiefensters bestimmt (vgl. [100, 121]). Die Bestimmung des  $sp^2$ - und  $sp^3$ -Gehalts wird durch eine vergleichende Analyse von Graphit bei gleichen experimentellen Bedingungen durchgeführt. Dazu wird eine Highly-Ordered-Pyrolytic-Graphite (HOPG) Probe verwendet. Das Verhältnis  $I_{\pi^*}/I_{\sigma^*}$  ist proportional zum Verhältnis der  $\pi^*$  und  $\sigma^*$ -Bindungen mit einem Proportionalitätsfaktor  $k$ , der von den Parametern der Messung und der Methode der Bestimmung der Intensitätsverhältnisse abhängt [100]. Für die Referenzprobe ergibt sich das Verhältnis  $k/3$  (Details in Zhang [121]). Für die zu untersuchende Probe beträgt der Verhältnis  $k \cdot x / (4 - x)$ , wobei  $x$  den Anteil des  $sp^2$ -hybridisierten Kohlenstoffs darstellt. Damit folgt für den Anteil des  $sp^2$ -hybridisierten Kohlenstoffs in der zu untersuchenden Probe [100]

$$[sp^2(\%)] = \frac{4 \left( \frac{I_{\pi^*}}{I_{\sigma^*}} \right)_{\text{unbekannt}} / \left( \frac{I_{\pi^*}}{I_{\sigma^*}} \right)_{\text{Referenz}}}{3 + \left( \frac{I_{\pi^*}}{I_{\sigma^*}} \right)_{\text{unbekannt}} / \left( \frac{I_{\pi^*}}{I_{\sigma^*}} \right)_{\text{Referenz}}}. \quad (3.14)$$

Aufgrund der Verwendung des anisotropen HOPGs als Referenzmaterial sind die Messungen unter dem sogenannten magischen Winkel durchzuführen [135], um den Einfluss der Orientierungsabhängigkeit der Intensitätsverteilung der C-K-Kante zu vermeiden. Mit diesem Winkel wird der Kollektiv-Halbwinkel bezeichnet, bei dem die  $\pi^*$ - und  $\sigma^*$ -Übergänge immer gemittelt werden, unabhängig von der Orientierung der Probe [99, 135].

Die EELS-Messungen wurden mit einem FEI Titan<sup>3</sup> 80-300 am Karlsruher Institut für Technologie durchgeführt. Für die Wahl der Integrationsbereiche der Berechnung von den  $I_{\pi^*}/I_{\sigma^*}$ -Verhältnissen, wurde die Fenster-Optimierung gewählt, die auf der Arbeit von Tiantah et al. beruht [100, 132]. Eine Fehlerquelle bei der Bestimmung der jeweiligen Hybridisierung mit EELS stellt die FIB-Präparation dar, die in Abschnitt 3.1.2 vorgestellt wurde. Weitere Informationen zur verwendeten Methode sind in Zhang et al. [99, 100, 121] zu finden.

---

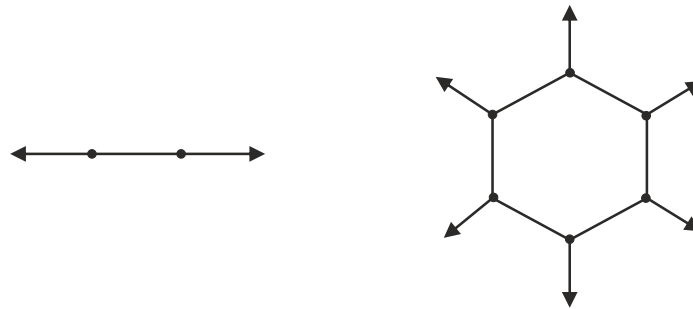
#### 3.4.7 Raman-Spektroskopie

---

Raman-Spektroskopie findet Anwendung zur Analyse der chemischen Zusammensetzung sowie der chemischen Bindungen. Trifft monochromatisches Licht auf Molekülstrukturen, so wird ein Großteil der Photonen elastisch (ohne Energieverlust) gestreut, sodass es zu keiner Änderung der Wellenlänge kommt. Diese Strahlung bezeichnet man als Rayleigh-Bande. Der Raman-Effekt bezeichnet die unelastische Streuung von Photonen. Dabei gibt ein Photon einen Teil der Energie an das Molekül ab, sodass die Energie der Moleküle zunimmt. Dadurch sinkt die Energie der auf diese Art gestreuten Photonen (Stokes-Bande). Außerdem nehmen einige Photonen Energie in Form von Phononen (Gitterschwingungen) auf (Antistokes-Bande). Diese inelastisch gestreuten Photonen ermöglichen, über die Auswertung der Frequenz und der Intensität, Aussagen über Molekül- bzw. Kristallstruktur.

Generell zeigt das Raman-Spektrum von DLC-Schichten drei charakteristische Banden (dieser Abschnitt basiert auf diversen Arbeiten von Ferrari [136–139]). Diese liegen ungefähr bei  $1560 \text{ cm}^{-1}$  (G-Peak),  $1360 \text{ cm}^{-1}$  (D-Peak) und  $1060 \text{ cm}^{-1}$  (T-Peak), wobei der T-Peak nur bei Anregung im UV-Wellenlängenbereich detektiert wird [138]. Bei Anregung mit Photonen im sichtbaren Spektralbereich (z.B. 514 nm, 532 nm, 633 nm) ist das Raman-Spektrum von Banden dominiert, die auf  $sp^2$ -hybridisierten Kohlenstoff zurückzuführen sind. Sowohl der G- als auch der D-Peak korrespondieren mit  $sp^2$ -hybridisiertem Kohlenstoff. Der G-Peak ist

auf Bindungsstreckungen von allen Paaren des  $sp^2$ -hybridisierten Kohlenstoffs zurückzuführen (sowohl in Ringen als auch in Ketten). Der D-Peak ist auf Breathing-Moden des  $sp^2$ -hybridisierten Kohlenstoffs in Ringen zurückzuführen.



**Abbildung 3.8:** Eigenvektoren der Raman G- und D-Moden in Graphit und amorphem Kohlenstoff (Abbildung in Anlehnung an Robertson [9]).

Zusätzlich kann der T-Peak analysiert werden, der durch Vibrationen von C-C  $sp^3$ -Bindungen zustande kommt. Eine Analyse des T-Peaks ist notwendig, um direkt den  $sp^3$ -Bindungsanteil zu bestimmen, da dieser durch die resonante Anregung von  $\sigma$ -Bindungen einen direkten Zusammenhang zum  $sp^3$ -Anteil herstellt. Er korrespondiert, gemäß Simulationen und Elektronenenergieverlustspektroskopie-Messungen, mit der Vibrationszustandsdichte der Kohlenstoff  $sp^3$ -Bindungen von ta-C-Schichten. Dieser Peak konnte jedoch nicht analysiert werden, da kein UV-Raman zur Verfügung stand. Im sichtbaren Raman-Spektrum ist der Wirkungsquerschnitt der  $sp^2$ -Phase 50-250 fach höher als bei der  $sp^3$ -Phase (bei 514,5 nm) [138].

Im Rahmen der Arbeit wurden Messungen an der TU Darmstadt mit einem konfokalen Raman-Mikroskop von WiTecalpha 300R (Ulm, Deutschland) durchgeführt. Es wurde ein frequenzverdoppelter Nd:YAG Laser ( $\lambda=532$  nm) und ein Gitter mit 1800 Linien/mm verwendet. In der Arbeit wurde die Position des G-Peaks sowie das Verhältnis  $I_D/I_G$  bestimmt, um Informationen über die Bindungen in den Schicht zu erhalten. Das Verhältnis  $I_D/I_G$  ist proportional zur strukturellen Ordnung in amorphem Kohlenstoff [138].

#### 3.4.8 Sekundärionenmassenspektrometrie

Sekundärionenmassenspektrometrie (SIMS: Secondary Ion Mass Spectrometry) ist eine oberflächensensitive Analysemethode. Mit Hilfe von SIMS-Messungen werden Anlagerungen von Elementen und Molekülgruppen nachgewiesen. Die zu untersuchende Oberfläche wird mit Primärionen mit einer Energie von einigen Kiloelektronenvolt beschossen. Diese treffen auf die Atome der Probe und es kommt zu einer Kollisionskaskade. Die kinetische Energie der Primärionen wird auf die Atome der Probe übertragen. Ein Teil der Energie sorgt dafür, dass Atome und Moleküle an der Oberfläche genug Energie haben, um die Bindungsenergie zu überwinden. Neben neutralen Partikeln werden Sekundärionen freigesetzt, die in einem Massenspektrometer analysiert werden können. In Abhängigkeit der Sputterrate wird zwischen statischen und dynamischen SIMS-Messungen unterschieden. In statischen SIMS-Messungen ist die Anzahl der Primärionen niedriger, so dass in der Regel jedes Ion auf einen Oberflächenbereich auftrifft, der noch nicht von anderen Ionen beschädigt wurde. In dynamischen SIMS-Messungen werden hingegen mehrere Moleküllagen der Oberfläche entfernt. Dies ermöglicht eine quantitative Elementanalyse von Schichtsystemen mit Höhenauflösung. Für eine flächige Oberflächenanalyse wurden statische SIMS-Messungen durchgeführt. Dazu wurde als Analysator ein Time-of-Flight-Massenspektrometer verwendet. Dabei werden die Ionen durch das Anlegen eines elek-

### 3.4 Physikalisch-Chemische Oberflächen- und Schichtanalytik

trischen Potentials  $V$  beschleunigt. Die Geschwindigkeit  $v$  hängt von der Masse  $m$ , der Ladung  $q$  und dem Potential ab ( $v = \sqrt{2qV/m}$ ). Dadurch treffen die Ionen den Detektor nach unterschiedlichen Zeiten, wodurch ein Massenspektrum aufgenommen werden kann. Die damit analysierte Masse der Teilchen erlaubt Rückschlüsse auf die chemische Zusammensetzung des Oberflächenlayers. Detaillierte Einführungen in die SIMS-Methode sind in Benninghoven zu finden [140–142].

Im Rahmen der Arbeit wurden statische Messungen am IFOS Kaiserslautern an einem ION-TOF IV (ION-TOF GmbH, Münster) durchgeführt. Dazu wurde ein gepulster 25 keV-Bi<sub>3</sub><sup>+</sup>-Ionenstrahl (10 kHz) über die Oberfläche gerastert. Die Pixelauflösung betrug  $128 \times 128$ . Der zeitaufgelöste Nachweis erfolgte mit einer Channelauflösung von 200 ps. Die Zeiten wurden dann in Massen umgerechnet. Für die Auswertung wurden jeweils 5 Channels gemittelt. Um die Anlagerungen von verschiedenen Schmierstoffen zu vergleichen, wurden die Massenpeaks integriert. Für die Mappings wurden die selektierten Peaks der Signale auf jedem Rasterpixel aufsummiert und entsprechend farbcodiert dargestellt. Die laterale Ausdehnung eines Pixels betrug ca. 3 µm bis 5 µm (Fokusgröße des Bismuth-Strahls). Es fand eine Detektion der negativen und positiven Sekundärionen statt.

Außerdem wurden dynamische SIMS-Messungen (Sputter-Profilng) am Fraunhofer IST durchgeführt. Dabei kam ein Quadrupol SIMS Gerät der Firma Cameca (Typ SIMS 4550, Gennevilliers Cedex, Frankreich) zum Einsatz. Als Primärionen wurden Cs<sup>+</sup>-Ionen mit einer Energie von 5 kV verwendet. Für eine komplette Schichtanalyse wurde die Cäsiumclustermethode verwendet. Cäsium ist ein effizienter Elektronendonator [56], weshalb neben der Analyse mit der Clustermethode auch direkt die negativen Sekundärionen nachgewiesen wurden. Die Tiefenskala wurde durch mechanische Profilometrie des Sputterkraters kalibriert, wodurch die Gesamttiefe genau bestimmt werden konnte. Allerdings kann die Schichtdicke einzelner Schichten aufgrund individueller Sputterraten abweichen. Die Konzentrationsskala wurde durch Vergleichsmessungen auf Referenzmaterialien kalibriert (DLC, CrCH, FeCH). Die Quantifizierung des Wasserstoffgehalts ist aufgrund der geringen Masse generell schwierig, aber im Rahmen der Clustermethode möglich. Unter idealen Bedingungen z.B. ideal glatte Oberflächen, kann der Wasserstoffgehalt mit einer Genauigkeit von  $\pm 1 \text{ at\%}$  bestimmt werden. Allerdings ist Wasserstoff als leichtestes Ion sehr empfindlich gegenüber der elektrischen Feldverteilung. Diese kann auf verschiedenen Proben unterschiedlich sein, wenn z.B. die Leitfähigkeit von Probe und Standard unterschiedlich sind. Dadurch kann es zu einer Vergrößerung des Fehlers kommen.

---

## 4 Materialien

---

---

### 4.1 Stahlsubstrate und Gegenkörper

---

Stahlsubstrate wurden als Trägermaterial für die amorphen Kohlenstoffschichten genutzt. Es wurden drei Stahlsorten verwendet. Für wasserstoffhaltige amorphe Kohlenstoffschichten (a-C:H) wurden Substrate aus 16MnCr5-Einsatzstahl eingesetzt, da a-C:H-Schichten bereits für Nockenwellenbeschichtungen zum Einsatz kommen und diese oft aus 16MnCr5-Stahl sind. Für die härteren wasserstofffreien amorphen Kohlenstoffschichten (ta-C) wurde 100Cr6-Wälzlagerstahl und X155CrVMo12-1-Stahl eingesetzt (vgl. Tabelle 4.1). Diese wurden aufgrund der hohen Verschleißbeständigkeit und hohen Druckfestigkeit ausgewählt. Es wurden drei Probengrößen verwendet. Für Versuche mit der Tribomesszelle (TMZ) kamen TMZ-Prüfkörper mit einer Größe von 10 mm × 10 mm × 3 mm zum Einsatz. Für Oszillationsversuche am SRV wurden Rundproben mit einem Durchmesser von 24 mm bzw. 30 mm und einer Höhe von 7,9 mm verwendet. Die Höhe der Proben gewährleistet, dass die Kraft im SRV-System korrekt aufgebracht werden kann (vgl. DIN 51834 [143]). Für eine optimierte Haftung wurden die Stahlsubstrate vor der Abscheidung poliert. Die flächigen Rauheitswerte lagen bei  $S_a=(0,022 \pm 0,004) \mu\text{m}$  und  $S_q=(0,032 \pm 0,007) \mu\text{m}$ .

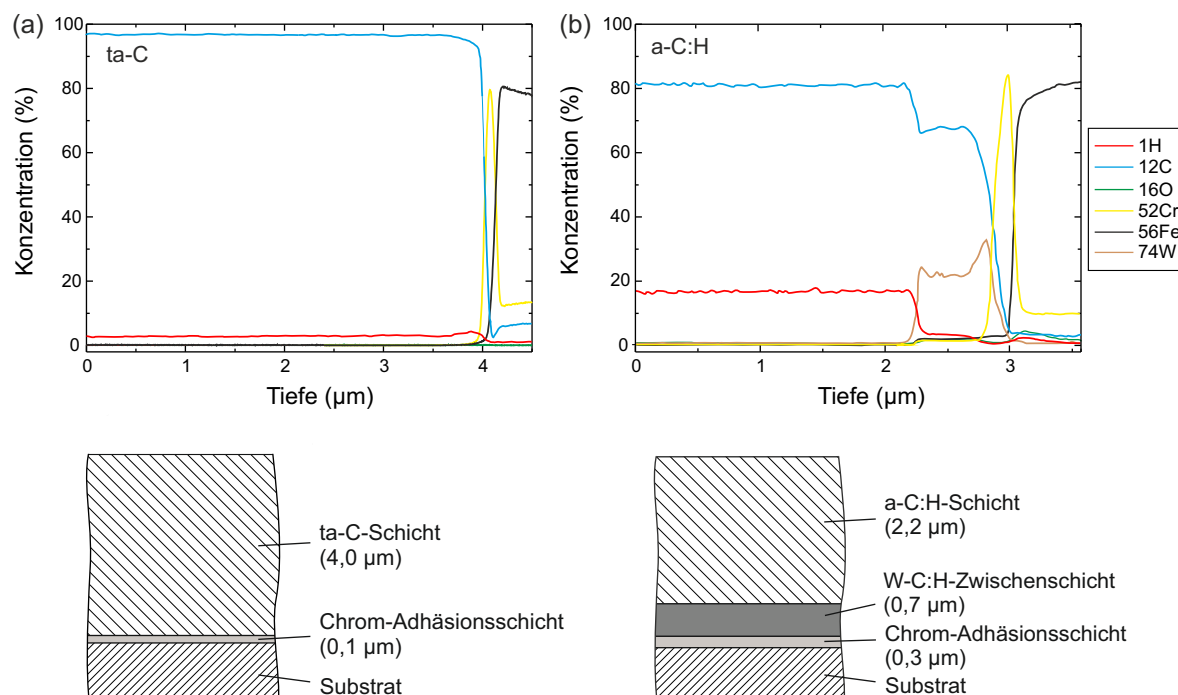
**Tabelle 4.1:** Übersicht der eingesetzten Stahlsubstrate und die Verwendung.

Stahl	Härte	Verwendung
16MnCr5	58 HRC	a-C:H-Beschichtungen
100Cr6	62 HRC	ta-C-Beschichtungen
X155CrVMo12-1	62 HRC	ta-C-Beschichtungen

Als Gegenkörper wurden Kugeln mit einem Durchmesser von 10 mm für SRV und 30 mm für TMZ-Versuche verwendet. Außerdem wurden liegende ballische Zylinder genutzt, die einen Durchmesser von 6 mm und eine Länge von 8 mm aufwiesen. Die Auflagelänge betrug 4 mm. Als Material wurde 100Cr6 mit einer maximalen arithmetischen Rauheit  $R_a$  von 0,032  $\mu\text{m}$  (Grade 20 nach DIN5401 [144]) von Isometall verwendet.

## 4.2 DLC-Schichten

Es wurden a-C:H- und ta-C-Schichten untersucht, wobei der Schwerpunkt der Untersuchungen auf ta-C-Schichten lag. Ein typisches SIMS-Tiefenprofil einer ta-C-Schicht ist in Abbildung 4.1 (a) dargestellt. Zur Verbesserung der Schichthaftung wurden vor dem Abscheiden der funktionellen DLC-Schicht eine oder mehrere Unterschichten abgeschieden. Im Falle der ta-C-Beschichtung wurde als Grundlage für das Aufwachsen zunächst eine dünne Chrom-Schicht abgeschieden (wenige 100 nm). Die funktionelle ta-C-Schicht besteht zu 97 % bis 98 % aus Kohlenstoff und 2 % bis 3 % Wasserstoff, wobei die Schicht bei einem Wasserstoffgehalt in dieser Größenordnung als wasserstofffrei bezeichnet wird (vgl. Erdemir und Donnet [23]). Die Schichtdicke der ta-C-Schicht betrug zwischen 1,5  $\mu\text{m}$  bis 4  $\mu\text{m}$  (in Abbildung 4.1 (a) beträgt die Schichtdicke etwa 4  $\mu\text{m}$ ).



**Abbildung 4.1:** SIMS-Profil einer typischen (a) ta-C-Beschichtung mit Chrom-Adhäsionsschicht, (b) a-C:H-Beschichtung mit Chrom-Adhäsionsschicht und W-C:H-Zwischenschicht.

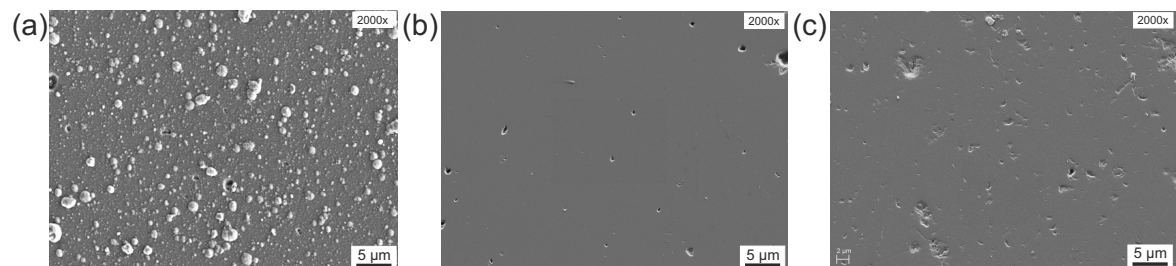
Die Härte der Standard-ta-C-Beschichtungen vom Fraunhofer IWS liegt im Bereich von 50 GPa bis 60 GPa. Die Auswahl der verwendeten Schichten erfolgte auf Basis der Ergebnisse des PEGASUS I Projekts. Um Droplets zu vermeiden und damit die Rauheit der Schichten zu reduzieren, wurden die Schichten gefiltert abgeschieden. Eine Zusammenfassung der Beschichtungsparameter ist in Tabelle 4.2 dargestellt.

Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Oberflächenbeschaffenheit einer unbehandelten ta-C-Schicht sowie einer geläppten ta-C-Schicht in der Mitte der Probe und im Randbereich sind in Abbildung 4.2 dargestellt. Abbildung 4.3 zeigt das Höhenprofil einer unbehandelten ta-C-Schicht und eine typische Schichtstruktur nach dem Läppprozess.

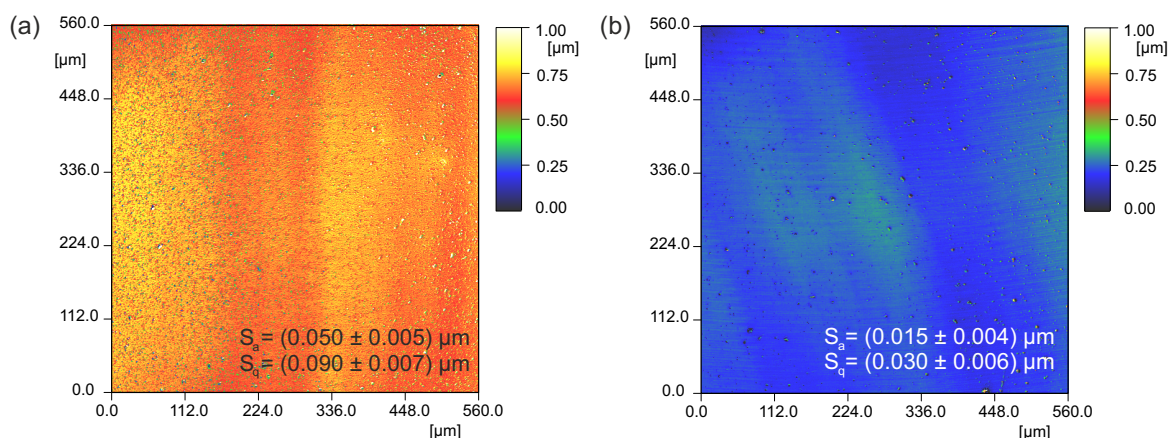
Neben der Analyse von ta-C-Beschichtungen, wurden a-C:H-Schichten der BMW AG untersucht. Ein typisches SIMS-Profil ist in Abbildung 4.1 (a) dargestellt. Die verwendeten Beschichtungsparameter sind in Tabelle 4.2 zusammengefasst.

**Tabelle 4.2:** Übersicht der Abscheideparameter für die verwendeten DLC-Schichten. Der Beschichtungsprozess wurde in Abschnitt 3.1.1 erläutert.

Parameter	a-C:H	ta-C
Substrat	16MnCr5 oder X155CrVMo12-1	100Cr6 oder X155CrVMo12-1
Adhäsionsschicht Beschichtungsprozess	Chrom DC-Sputtern	Chrom DC-Sputtern
Zwischenschicht Beschichtungsprozess	W-C:H Gepulstes reaktives DC-Sputtern	- -
Funktionsschicht Beschichtungsprozess Frequenz Precursor/ Kohlenstoffquelle Prozessdruck Beschichtungstemperatur Schichtdicke	a-C:H PE-CVD Mittelfrequenz, gepulstes DC Plasma Acetylen $10^{-2}$ mbar < 185 °C 2 µm bis 2,5 µm	ta-C Laser-Arc  Graphit-Target $10^{-4}$ mbar < 100 °C 2 µm bis 4 µm



**Abbildung 4.2:** Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von gewachsenen ta-C-Schichten: (a) Unbehandelt, (b) ta-C geläppt, mittig, (c) ta-C geläppt, Randbereich.



**Abbildung 4.3:** Konfokalmikroskopische Aufnahmen einer unbehandelten und einer geläpten ta-C-Schicht. Zusätzlich sind die Flächenrauheitskennwerte dargestellt.



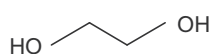
### 4.3 Schmierstoffe

Diverse Schmierstoffe wurden im Projekt PEGASUS I im Zusammenhang mit dem Superlubricity-Effekt untersucht. Allerdings fand das Schmierstoff-Screening auf gebürsteten Schichten statt, sodass die Ergebnisse nicht übertragbar sind. Um die zugrunde liegenden Reibungsmechanismen auf DLC-Schichten besser zu verstehen, wurden in dieser Arbeit zwei Schmierstoffgruppen verwendet, die wenig bzw. viel Verschleiß verursachen. Statt der Verwendung von volladditivierten Ölen wurden Chemikalien hoher Reinheit verwendet, um eine Interpretation der Ergebnisse zu ermöglichen. Die eingesetzten Chemikalien sind in Tabelle 4.3 aufgelistet und die Strukturformeln der verwendeten mehrwertigen Alkohole und C18-Fettsäuren sind in den Abbildungen 4.4 und 4.5 dargestellt. Teilweise wurden für Analysezwecke deuterierte Versionen dieser Schmierstoffe verwendet, um später Anlagerungen, die auf die Schmierstoffe zurückzuführen sind, besser nachweisen zu können. Zusätzlich sind in Tabelle 4.3 Referenzen genannt, die sich mit den tribologischen Wechselwirkungen einzelner Chemikalien mit Stahl oder DLC-Schichten beschäftigen.

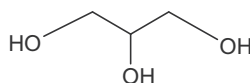
**Tabelle 4.3:** Übersicht der verwendeten Fluide, der Beschaffung und Literatur in Zusammenhang mit tribologischen Untersuchungen auf DLC-Schichten und Stahl.

Schmierstoffe	Beschaffung	Literatur (DLC)	Literatur (Stahl)
Glycerol ( $\geq 99\%$ )	Sigma-Aldrich	[13, 35, 40, 42, 145, 146]	
Glycerol (d8)	Sigma-Aldrich	[40, 41, 146]	
Ethylenglykol ( $\geq 99\%$ )	Sigma-Aldrich		
Ethylenglykol (d2/d4 je 98 at% D)	Sigma-Aldrich		
DL-Threitol (97%)	Sigma-Aldrich		
Stearinsäure ( $\geq 98.5\%$ )	VWR		[50–52, 147–150]
Stearinsäure d35 ( $\geq 99\%$ , 98 Atom % D)	Sigma Aldrich		
Stearinsäure d1 ( $\geq 98\%$ , 97 Atom % D)	Sigma Aldrich		
Ölsäure (88%)	VWR	[30, 151, 152]	[50, 52, 147–149]
Ölsäure-9,10-d2 ( $\geq 96\%$ , 95 Atom % D)	Sigma Aldrich		
Ölsäure d1 ( $\geq 98\%$ , 97 Atom % D)	Sigma Aldrich	[151]	
Elaidinsäure (98%)	VWR		[147]
Linolsäure (99%)	VWR	[30]	[30, 50, 52, 148–150]
$\alpha$ -Linolensäure (99%)	VWR		[149]

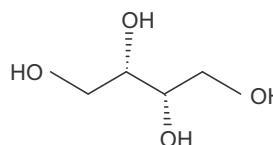
(a) Ethylenglykol



(b) Glycerol

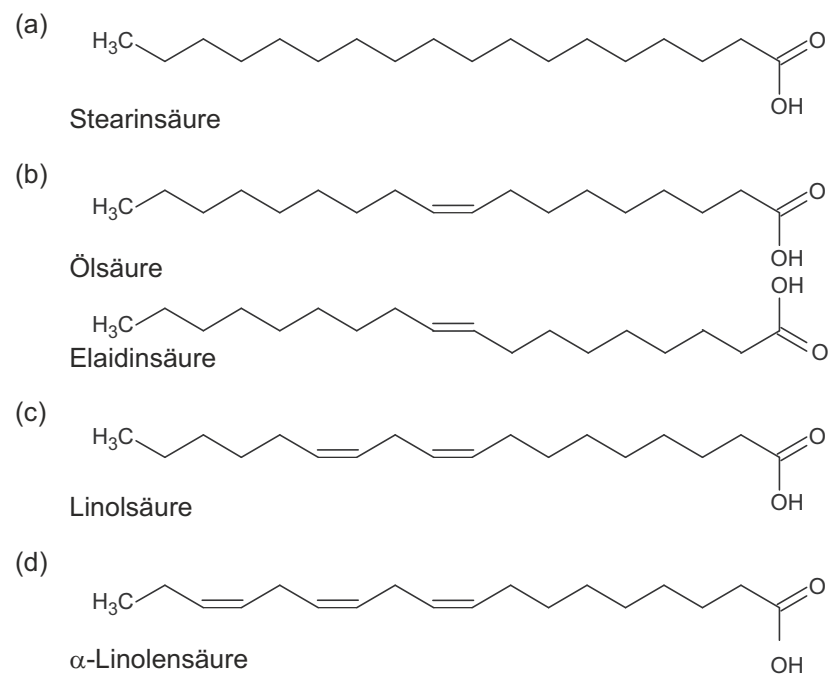


(c) DL-Threitol

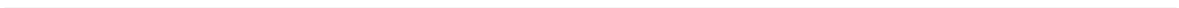


**Abbildung 4.4:** Strukturformeln der verwendeten mehrwertigen Alkohole.





**Abbildung 4.5:** Strukturformeln der verwendeten C18-Fettsäuren.



---

## 5 Ergebnisse und Diskussion

---

---

### 5.1 Gliederung

---

Zunächst werden die allgemeinen Betriebsparameter zusammengefasst und die Auswertung der Reibwerte erläutert (Abschnitt 5.2).

Im Anschluss werden Reibwertmessungen mit den mehrwertigen Alkoholen Ethylenglykol, Glycerol und DL-Threitol auf ta-C-Schichten vorgestellt (Abschnitt 5.3). Besondere Beobachtungen werden detailliert betrachtet und ausgewertet. Diese Messungen erweitern das Bild der in der Literatur oftmals mit Glycerol durchgeführten Messungen um die Betrachtung des Einflusses der Kettenlänge und der Anzahl der funktionellen Gruppen. Außerdem wird das tribologische Verhalten verschiedener C18-Fettsäuren (Stearin-, Öl-, Elaidin-, Linol-, Linolensäure) untersucht. Dies stellt eine Ergänzung der in der Literatur vorgestellten Messungen mit Ölsäure dar und analysiert den Einfluss der Anzahl der Doppelbindungen sowie der Konfigurationsisomerie. Auch für die Fettsäuren werden besondere Beobachtungen detaillierter betrachtet. Dieser Abschnitt beruht auf SRV- und TMZ-Messungen sowie Untersuchungen mittels Mikroskopie, mechanisch-technologischer Schichtcharakterisierung sowie der Rasterkraftmikroskopie. Messungen mit dem Tribometer vom Fraunhofer IWM sind im Anhang dargestellt.

Um die Ursache einzelner tribologischer Effekte aufklären zu können, werden im Anschluss Messungen vorgestellt, die die Anlagerung von funktionellen Gruppen oder Elementen in Reibspuren und auf Gegenkörpern untersuchen (Abschnitt 5.4). Dazu werden (ToF-)SIMS-Messungen sowie XPS-Messungen vorgestellt. Um die Möglichkeit einer Beeinflussung des tribologischen Verhaltens vor Versuchsbeginn zu evaluieren, werden Untersuchungen zur Plasmaterminierung vorgestellt. In diesem Zusammenhang kommen ergänzend zu den tribologischen Messungen Kontaktwinkelmessungen, AFM und LFM, XPS und Raman-Spektroskopie zum Einsatz.

Abschnitt 5.5 beschäftigt sich mit Änderungen in der Bindungsstruktur während der tribologischen Beanspruchung sowie dem Einfluss der Hybridisierung auf das tribologische Verhalten. Dazu wird die Bindungscharakteristik der Schicht mittels TEM und EELS analysiert. Außerdem werden unterschiedlich harte ta-C-Schichten (Variation  $sp^2/sp^3$ -Gehalt) untersucht, um den Einfluss der initialen Härte auf das tribologische Verhalten besser zu verstehen.

---

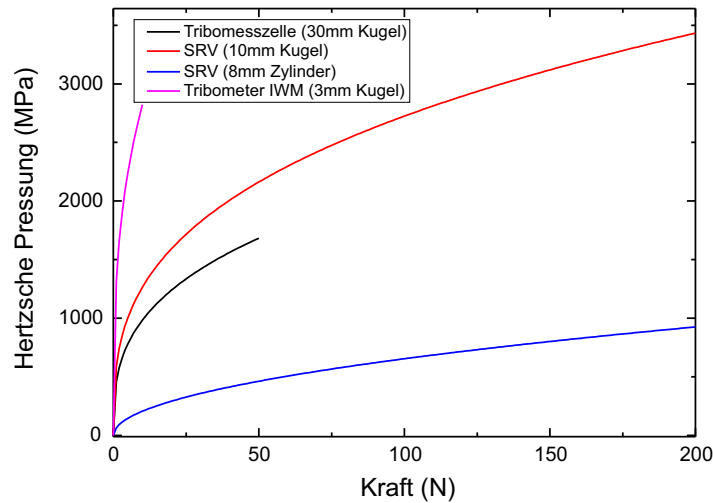
### 5.2 Allgemeines

---

Um Reibwerte miteinander vergleichen zu können, muss das gesamte tribologische System mit allen Einflussfaktoren betrachtet werden. In diesem Abschnitt wird die Auswertung der Reibwerte erläutert.

Die Arbeit beschäftigt sich mit Untersuchungen zu den Ursachen niedriger Reibwerte in Kombination mit niedrigem und hohem Verschleiß auf DLC-Schichten. Es werden ta-C- und a-C:H-Schichten untersucht, wobei der Fokus auf ta-C-Schichten liegt. Soweit nicht anders vermerkt, wurden Standard-ta-C-Schichten verwendet, was bedeutet, dass die Nano Härte im Bereich von 50 GPa bis 60 GPa lag. Als Gegenkörpermaterial wurde 100Cr6-Stahl verwendet. Für einzelne Versuche wurden, zur Verringerung der Pressung, ballische liegende Zylinder verwendet. Ergänzend wurden zudem Versuche an einem Tribometer am Fraunhofer IWM durchgeführt. Die sich damit ergebenden initialen Pressungen in Abhängigkeit von der Kraft sind in Abbildung 5.1 dargestellt.

## 5.2 Allgemeines

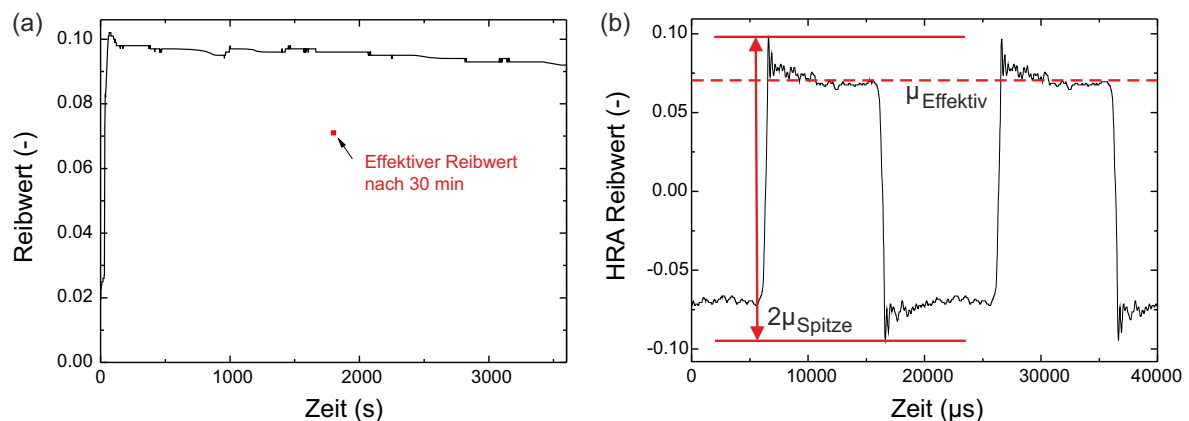


**Abbildung 5.1:** Hertz'sche Pressung zu Beginn des Versuchs für verschiedene Kräfte und Gegenkörper. Für die Poissonszahl bzw. den E-Modul von ta-C wurden die Werte 0,12 [153] und 540 GPa und für 100Cr6 0,29 und 210 GPa (vgl. ASTM 52100) angenommen (vgl. Gleichung 2.9).

Im SRV-Tribometer wurde im Oszillationsmodus gemessen. Die dabei ausgegebenen Reibwerte sind Spitzenreibwerte, was bedeutet, dass bei einer Oszillation verschiedene Geschwindigkeiten durchlaufen werden, aber nur der höchste Reibwert pro Periode (gemittelt über die höchsten Reibwerte in beide Richtungen der Bewegung) ausgegeben wird (Losbrechmoment). Auf Basis des HRA-Signals, welches den Reibwert zusätzlich mit einer Auflösung von 40  $\mu\text{s}$  ausgibt, kann ein Effektivreibwert berechnet werden, der sich über die Formel

$$\mu_{\text{eff}} = \sqrt{\frac{\int_{t_0}^{t_0+T} \mu^2(t) dt}{T}} \quad (5.1)$$

berechnet, wobei  $T$  die Periodendauer ist. Das Vorgehen ist graphisch in Abbildung 5.2 dargestellt. In Abbildung 5.2 (a) ist der gesamte Reibwertverlauf dargestellt (Spitzenreibwerte). Abbildung 5.2 (b) zeigt das HRA-Signal für zwei Perioden und die Bedeutung des Spitzenreibwerts, der die Basis für Abbildung 5.2 (a) darstellt. Basierend darauf kann der



**Abbildung 5.2:** Darstellung des Reibwertsignals: (a) Standard SRV-Signal: Angabe des Spitzenreibwerts, (b) Darstellung des HRA-Reibwerts über zwei Perioden nach 30 min Einlaufzeit (Spitzenreibwert und Effektivreibwert sind eingezeichnet).

Effektivreibwert berechnet werden (Formel 5.1). Nach 30 min Einlaufzeit ist zusätzlich ein Effektivreibwert eingezeichnet. Dies verdeutlicht, dass beim Vergleich von Reibwerten, die mit verschiedenen Systemen bestimmt wurden, zusätzlich die Information benötigt wird, in welcher Konfiguration der Reibwert bestimmt und wie das Rohsignal gefiltert wurde.

Die Luftfeuchtigkeit wurde in den Versuchen nicht geregelt, sodass diese zu Beginn des Versuchs zwischen 50 % und 70 % lag. Aufgrund des Verdampfens einiger Chemikalien, stieg die Luftfeuchtigkeit zum Teil auf 80 % an. In einer Messreihe mit variierender Luftfeuchtigkeit konnte jedoch kein Einfluss der Luftfeuchtigkeit im Bereich von 50 % bis 80 % festgestellt werden (vgl. Anhang A.1, Abbildung A.1). In der Literatur werden zahlreiche Untersuchungen zum Einfluss der Luftfeuchtigkeit vorgestellt. Insbesondere im Fall trockener Reibung wird auf a-C:H-Schichten für eine steigende Luftfeuchtigkeit ein Anstieg des Reibwerts beobachtet und für ta-C-Schichten ein sinkender Reibwert [1, 17]. Da die Luftfeuchtigkeit für unsere geschmierten Reibkontakte, im betrachteten Rahmen, gemäß Referenzversuch, nicht entscheidend war, wurde der Faktor nicht weiter betrachtet. Vor Versuchsbeginn wurden die Proben und die Gegenkörper im Ultraschallbad in Aceton und Isopropanol gereinigt, um Verunreinigungen zu entfernen und gleichbleibende initiale Versuchsbedingungen zu gewährleisten.

---

### 5.3 Variation des Schmiermediums

---

Da das Benetzungsverhalten das tribologische Verhalten beeinflussen kann, wurden zunächst Kontaktwinkelmessungen mit ausgewählten Schmierstoffen auf ta-C-Schichten durchgeführt. Die Kontaktwinkelmessungen wurden bei 50 °C und 80 °C durchgeführt<sup>i</sup> (Abbildung 5.3). Bei höheren Temperaturen waren die Kontaktwinkel niedriger, sodass eine bessere Benetzung vorlag. Da die Versuche bei Schmierung mit mehrwertigen Alkoholen in der Regel bei 100 °C durchgeführt wurden, kann angenommen werden, dass während der Messungen ein niedrigerer Kontaktwinkel vorlag. Der Kontaktwinkel lag für Glycerol bei etwa 43° (80 °C) und für Ethylenglykol bei 30° (80 °C). Für Stearinsäure konnte aufgrund der Schmelztemperatur von 69 °C bei 50 °C keine Kontaktwinkelmessung vorgenommen werden. In Kalin und Polajnar [154–156] wurde gezeigt, dass der Spreading Parameter ein besserer Indikator für das Benetzungsverhalten und sogar für die Reibung im Bereich der Elastohydrodynamik ist als der Kontaktwinkel. Trotzdem kann auf Basis der Kontaktwinkelmessungen davon ausgegangen werden, dass bei Schmierung mit den untersuchten Schmierstoffen das Benetzungsverhalten ausreicht, um Schmierstoff im Schmierpalt zur Verfügung stellen zu können. Für eine Beurteilung der jeweiligen Beobachtungen wurden zusätzlich die temperaturabhängigen dynamischen Viskositäten aufgezeichnet. Diese sind in Anhang A.1 dargestellt.

---

#### 5.3.1 Mehrwertige Alkohole

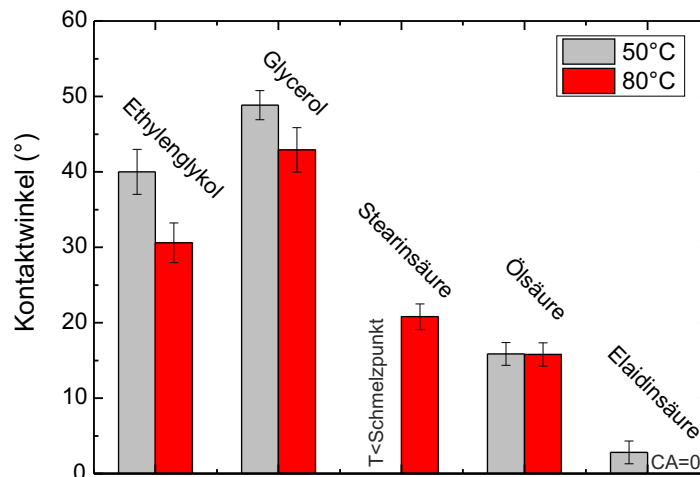
---

Bei Schmierung mit Glycerol, einem dreiwertigen Alkohol, werden niedrige Reibwerte auf ta-C-Schichten durch die Anlagerung von Hydroxylgruppen an der Oberfläche erklärt [13, 39–45]. Diese können im Triboversuch, durch die niederenergetische van-der-Waals-Wechselwirkung mit den Schmierstoffmolekülen, für niedrige Reibwerte und geringen Verschleiß sorgen. In diesem Abschnitt werden Versuche vorgestellt, die Schmierstoffe untersuchen, die ebenfalls Hydroxylgruppen enthalten und somit das Potential bieten, zu ähnlich

---

<sup>i</sup> Die späteren tribologischen Versuche wurden teilweise bei höheren Temperaturen durchgeführt, allerdings stand keine Messkammer zur Verfügung, in der Kontaktwinkelmessungen bei höheren Temperaturen hätten durchgeführt werden können.

### 5.3 Variation des Schmiermediums

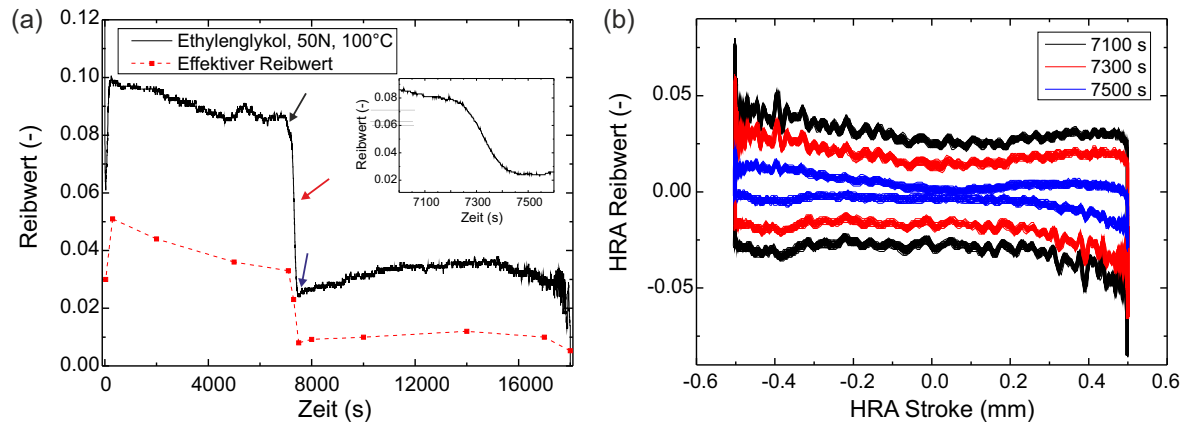


**Abbildung 5.3:** Kontaktwinkelmessungen auf ta-C mit ausgewählten Schmierstoffen bei 50 °C und 80 °C. Für Stearinsäure konnte aufgrund des Schmelzpunktes (69 °C) bei 50 °C keine Kontaktwinkelmessung durchgeführt werden. Für Elaidinsäure betrug der Kontaktwinkel bei 80 °C 0°.

niedrigen Reibwerten und geringem Verschleiß zu führen. In Tabelle 4.3 wurden die verwendeten Schmierstoffe zusammengefasst. Als zweiwertiger Alkohol wurde Ethylenglykol verwendet. Als dreiwertiger Alkohol stand Glycerol zur Verfügung und als vierwertiger Alkohol wurde DL-Threitol verwendet. Damit wird untersucht, wie sich die Kettenlänge (C-Atome) und die Anzahl an Hydroxylgruppen auf das tribologische Verhalten auswirken.

Das tribologische Verhalten der mehrwertigen Alkohole wurde zunächst bei 50 N und 100 °C im SRV untersucht. Eine Messung bei Ethylenglykol-Schmierung ist in Abbildung 5.4 (a) dargestellt. In der ersten Phase sinkt der Reibwert von etwa 0,1 auf 0,09 (Ultra-Low Friction). Ein Absinken des Reibwerts kann auf eine Einglättung der Schicht hindeuten. Außerdem wurde beobachtet, dass der Reibwert nach etwa 2 h Einlaufzeit, innerhalb von drei Minuten, von etwa 0,09 auf 0,02 abfiel. In Abbildung 5.4 (b) ist das hochaufgelöste Reibwertsignal für eine Sekunde vor dem Abfall, eine Sekunde während des Abfalls und eine nach dem Abfall über den Stroke aufgetragen. Der Verlauf des HRA-Signals war für die drei ausgelesenen Sekunden ähnlich, die Werte sanken allerdings über den gesamten Stroke und damit auch den gesamten Geschwindigkeitsbereich. Aus dem HRA-Signal kann für jede Periode ein effektiver Reibwert ausgerechnet werden (vgl. Abschnitt 5.2). Für einzelne Sekunden der Reibwertmessung wurde jeweils über 50 Perioden (1 s) kumuliert, der effektive Reibwert berechnet und zusätzlich in Abbildung 5.4 (a) dargestellt. Der Effektivreibwert betrug vor dem Abfall des Reibwerts etwa 45 % vom Spitzenreibwert und nach dem Abfall nur noch 35 %. Somit war die Diskrepanz von effektivem Reibwert zum Spitzenreibwert, der ein Maß für das Losbrechmoment darstellt, hoch.

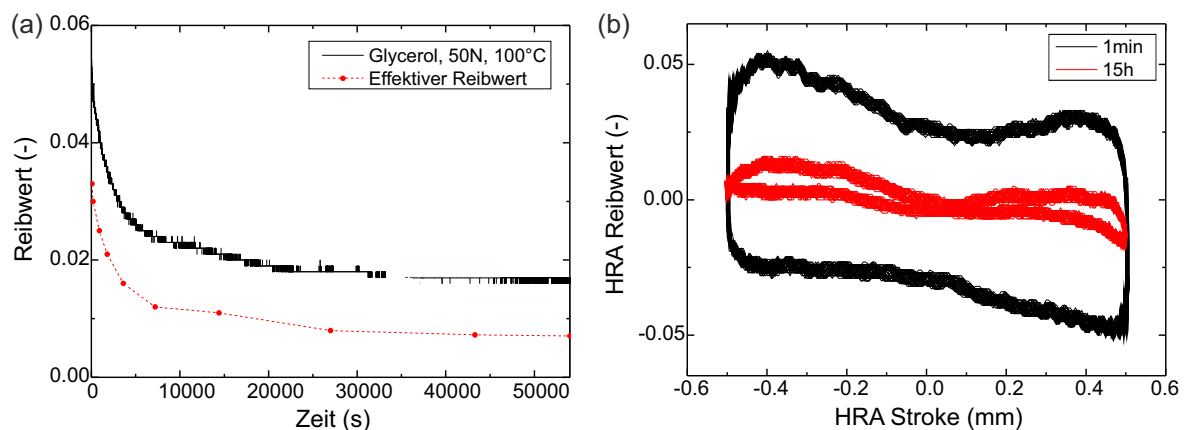
In gleicher Form sind die Messwerte für Glycerol (Abbildung 5.5) und DL-Threitol (Abbildung 5.6) dargestellt, wobei die Versuchsdauer von 4 h (Ethylenglykol) auf 15 h erhöht wurde, da der Dampfdruck bei diesen Chemikalien niedriger ist, während Ethylenglykol innerhalb des Versuchs bei 100 °C verdampfte. Im Gegensatz zur Messung mit Ethylenglykol wurde kein spontaner Abfall beobachtet. Bei Verwendung von Glycerol fiel der Reibwert zunächst stärker ab, blieb dann aber nach etwa 6 h Messzeit stabil unter 0,02, wobei sich der Effektivreibwert sogar im Superlubricity-Bereich befand. Auch bei Schmierung mit DL-Threitol fiel der Reibwert zunächst schnell ab, pendelte sich jedoch nach etwa 7,5 h Versuchsdauer bei unter 0,04 ein. Ein Vergleich der HRA-Daten zeigt, dass Glycerol und DL-Threitol, im Gegensatz zu Ethylenglykol, im Bereich kleiner Geschwindigkeiten



**Abbildung 5.4:** (a) Reibwertverlauf bei Verwendung von Ethylenglykol (50 N, 100 °C), (b) Hochaufgelöstes Reibwertsignal aufgetragen über den hochaufgelösten Stroke für ausgewählte Sekunden.

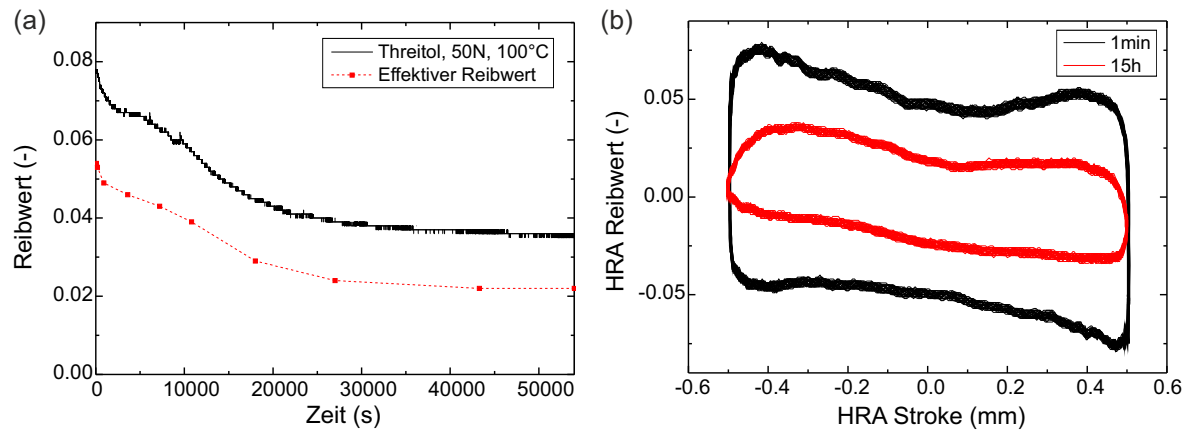
keinen erhöhten Reibwert aufwiesen. Stattdessen stieg der Reibwert zu Beginn der Oszillation und erreichte nach etwa 0,2 mm das Maximum, bevor der Reibwert wieder sank, da das System vom Bereich der Grenzreibung in die Mischreibung kam. Beim Abbremsen stieg der Reibwert dann wieder, allerdings zeigte das System eine Asymmetrie, die darauf schließen lässt, dass beim Abbremsen mehr Schmierstoff im Schmierpalt vorhanden war als bei der initialen Beschleunigung. Das Verhältnis von Effektiv- zu Spitzenreißwert ist bei DL-Threitol am höchsten, lag zu Beginn bei etwa 70 % und sank bis zum Versuchsende auf 60 % ab. Bei Glycerol sank er von anfänglich etwa 60 % auf 40 %. Dies kann unter anderem auf eine sinkende Viskosität über die Versuchsdauer sowie die aufgrund des Gegenkörperverschleißes reduzierte Pressung zurückgeführt werden. Die Endreibwerte waren für Ethylenglykol und Glycerol ähnlich. Für DL-Threitol waren die Reibwerte am höchsten.

Die zugehörigen Verschleißbilder sind in Abbildung 5.7 dargestellt. Bei Schmierung mit den mehrwertigen Alkoholen wurde kein Volumenverschleiß der Schicht beobachtet, allerdings ein starkes Abflachen des Gegenkörpers. Trotz der kürzeren Versuchsdauer war die finale Auflagefläche bei Ethylenglykol-Schmierung am größten. Dies ist vermutlich auf die geringere Tragfähigkeit des niederviskosen Ethylenglykols zurückzuführen. Zusätzlich wurde zum Teil auf dem Gegenkörper die Bildung von Oxiden beobachtet (hier im Fall der

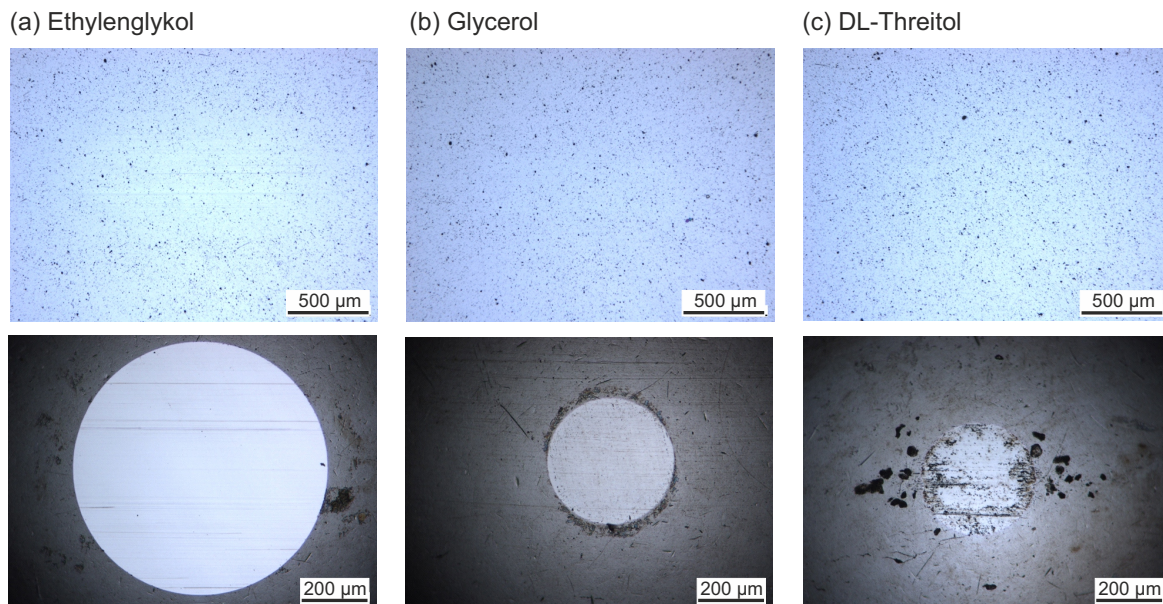


**Abbildung 5.5:** (a) Reibwertverlauf bei Verwendung von Glycerol (50 N, 100 °C), (b) Hochaufgelöstes Reibwertsignal aufgetragen über den hochaufgelösten Stroke für die Sekunde nach 1 min und 15 h.

### 5.3 Variation des Schmiermediums



**Abbildung 5.6:** (a) Reibwertverlauf bei Verwendung von DL-Threitol (50 N, 100 °C), (b) Hochaufgelöstes Reibwertsignal aufgetragen über den hochaufgelösten Stroke für die Sekunde nach 1 min und 15 h.



**Abbildung 5.7:** Verschleißbilder nach einem Versuch bei 100 °C und 50 N (oben Schicht und unten Kugel) mit (a) Ethylenglykol (4 h), (b) Glycerol (15 h), (c) DL-Threitol (15 h).

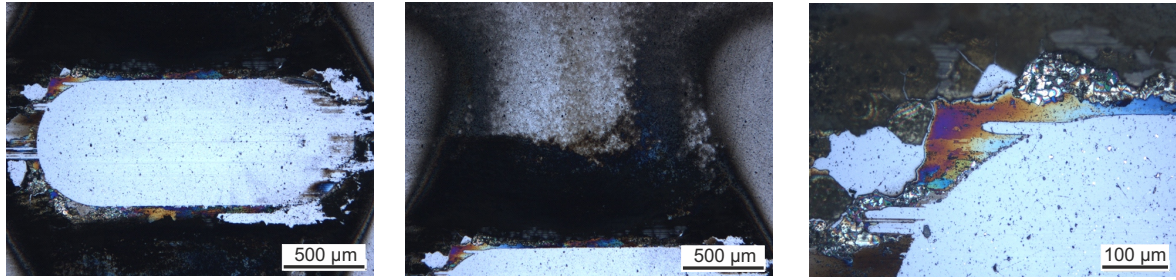
Schmierung mit DL-Threitol), was jedoch auf die nachfolgende Lagerung zurückzuführen ist. Allerdings kann davon ausgegangen werden, dass die mehrwertigen Alkohole eine starke oxidative Wirkung auf die verwendeten Stahlgegenkörper haben.

Kürzere mehrwertige Alkohole führten in den vorgestellten Versuchen auf ta-C-Schichten zu niedrigeren Reibwerten als längere. Allerdings muss beachtet werden, dass auch durch die Unterschiede im Gegenkörperverschleiß andere Pressungen vorlagen und Reibwerte auch von der Pressung abhängen, was in den folgenden Abschnitten auch noch aufgezeigt werden wird. Der Reibwert fiel bei Verwendung von Ethylenglykol erst nach einer langen Einlaufperiode. Schmiermittel mit einem unregelmäßigen Einlaufverhalten sind für technische Anwendungen nicht optimal, da das Verhalten nur schwer voraussagbar ist. Allerdings bietet der Reibwertabfall die Möglichkeit, vor und nach dem Reibwertabfall Analysen durchzuführen, um die wirkenden Reibungsmechanismen zu untersuchen.

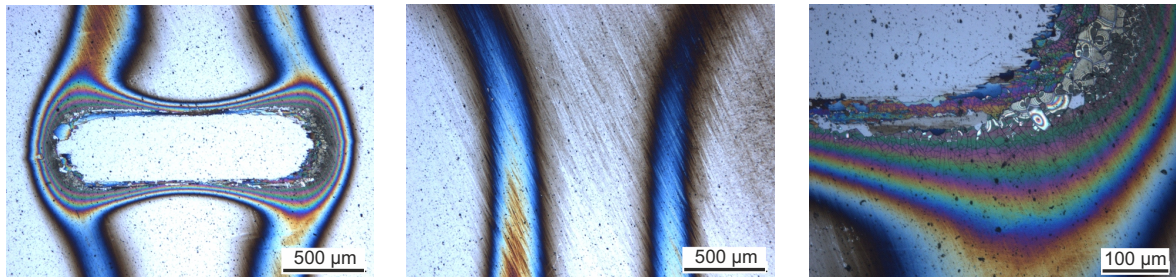
Bei der Verwendung von Ethylenglykol und Glycerol war nach Beendigung des Versuchs rund um die Reibspur ein Schweif zu erkennen (vgl. Abbildung 5.8), der jedoch mit Iso-



(a) Ethylenglykol



(b) Glycerol

**Abbildung 5.8:** Schweiß rund um die Reibspur (a) Ethylenglykol, (b) Glycerol.

propanol entfernt werden konnte. In Abschnitt 5.4.1 wird die Untersuchung des Schweißes, der nach den Reibwertversuchen mit Ethylenglykol und Glycerol um die Reibspur zu erkennen war, vorgestellt. Bei DL-Threitol-Schmierung war nach Versuchsende kein Schweiß erkennbar, was an der höheren Anzahl der Hydroxylgruppen und der höheren Viskosität liegen könnte, wodurch die Verschleißpartikel in DL-Threitol in der Schweiße gehalten werden konnten, während dies bei Verwendung kurzkettiger mehrwertiger Alkohole nicht möglich war. Auch der geringere Gegenkörperverschleiß könnte eine Erklärung dafür sein, dass keine Ansammlung rund um die Reibspur beobachtet wurde.

#### Erste Untersuchungen: Reibwertabfall bei Ethylenglykol-Schmierung

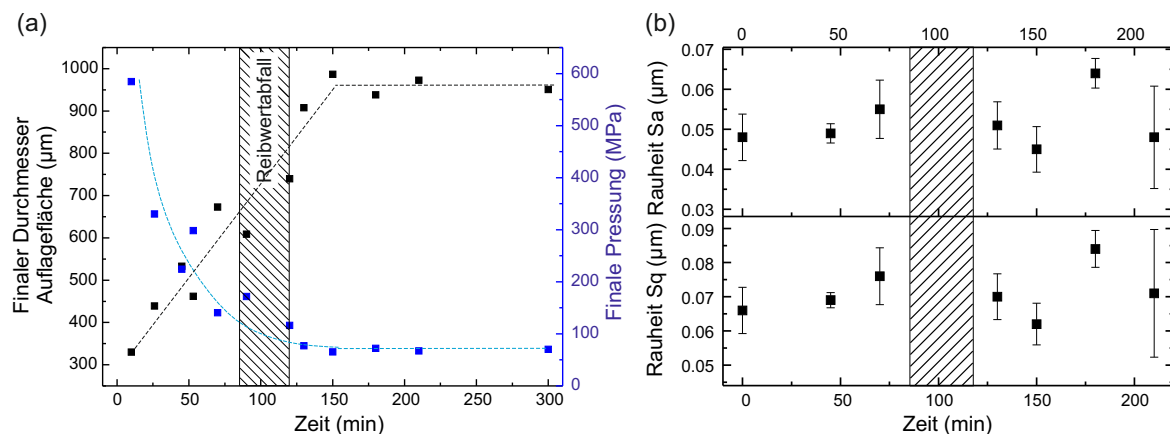
Um die Ursache des Reibwertabfalls bei Ethylenglykol-Schmierung näher zu untersuchen, wurde eine Reihe von Versuchen durchgeführt und der Versuch nach unterschiedlichen Laufzeiten, teilweise vor und teilweise nach dem Reibwertabfall, abgebrochen. Damit sollte der Zusammenhang des Verschleißverhaltens (resultierende Pressung) und der Rauheit mit den unterschiedlichen Reibwerten vor und nach dem Abfall untersucht werden. Da die Schicht keinen Volumenverschleiß zeigte, wurde hier der Gegenkörperverschleiß untersucht. Exemplarisch ist in Abbildung 5.7 (a) das Verschleißbild bei Schmierung mit Ethylenglykol dargestellt. Abbildung 5.9 (a) zeigt den Durchmesser der Auflagefläche bei den verwendeten Gegenkörpern und die zugehörige finale Pressung über die Zeit. Der markierte Bereich zeigt den Zeitraum, in dem bei 100 °C der Reibwertabfall beobachtet wurde. Der finale Durchmesser der Auflagefläche stieg im beobachteten Zeitraum<sup>ii</sup> zunächst in etwa linear mit der Zeit und kam nicht unmittelbar nach dem Reibwertabfall zum Erliegen. Die Gegenkörperverschleißrate und der Reibwert hängen somit nicht direkt zusammen. Allerdings wurde nach etwa 150 min ein Zustand erreicht, in dem die Pressung vermutlich so gering war, dass die Kugel nicht weiter verschliss. Für einen Kontakt von Metall und einer a-C:H-Schicht konnte gezeigt werden, dass eine Transferschicht, die sich auf dem Metall anlagert, einen fortschreitenden Verschleiß verhindern kann [157]. Deshalb ist auch in

<sup>ii</sup> Zu Beginn des Versuchs wird die Verschleißrate höher gewesen sein, aber in diesem Zeitraum wurden keine Messungen durchgeführt.

### 5.3 Variation des Schmiermediums

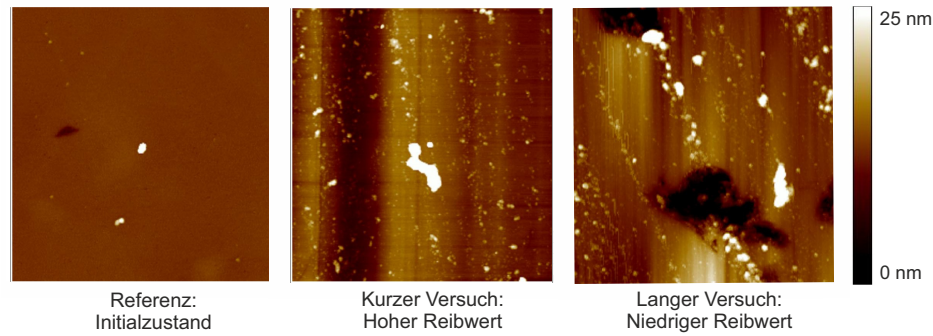
dem hier vorgestellten Kontakt die Bildung einer Transferschicht möglich, die einen weiteren Verschleiß verhindern kann. In Li et al. [158] wurde gezeigt, dass der Superlubricity Effekt in einem Saphir-Kontakt in einem gewissen Pressungsbereich auftritt, der vom Druck-Viskositätskoeffizienten der Schmierstoffe abhängt. Für Ethylenglykol mit einem Druck-Viskositätskoeffizienten von  $4 \text{ GPa}^{-1}$  (bei  $26^\circ\text{C}$ ) würde in dem von Li beschriebenen Kontakt Superlubricity in einem Pressungsbereich von  $0,01 \text{ GPa}$  bis  $0,2 \text{ GPa}$  auftreten. In der hier verwendeten Kugel-Scheibe-Geometrie des SRV-Geräts wurde das niedrige Reibwertniveau bei Ethylenglykol-Schmierung unter einer Pressung von etwa  $160 \text{ MPa}$  beobachtet, was nah an der in der Literatur angegebenen Grenzpressung liegt, unterhalb der Superlubricity beobachtet werden kann. Es kann somit vermutet werden, dass es einen Zusammenhang der Pressung mit dem Reibwertabfall gibt. Dieser Zusammenhang wird im weiteren Verlauf durch die Untersuchung des tribologischen Verhaltens bei verschiedenen Kräften näher betrachtet.

An dieser Stelle bleibt unklar, welche Reibungsmechanismen erst bei niedrigeren Pressungen niedrige Reibung ermöglichen. Abbildung 5.9 (b) zeigt die Entwicklung der konfokal vermessenen Rauheitskennwerte  $S_a$  und  $S_q$  über die Zeit.  $S_a$  lag bei  $(0,05 \pm 0,015) \mu\text{m}$  und  $S_q$  bei  $(0,07 \pm 0,02) \mu\text{m}$ . Demnach können die Rauheiten nicht für den Reibwertabfall verantwortlich sein, da sich diese im Laufe der Zeit nicht signifikant veränderten. Um



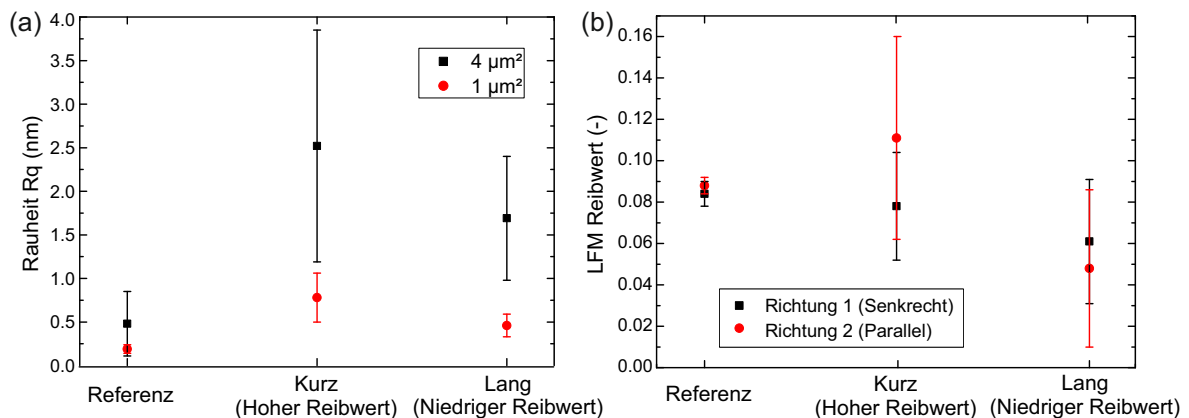
**Abbildung 5.9:** (a) Verschleiß bzw. Pressung über die Zeit bei Ethylenglykol-Schmierung, (b) Flächige Rauheitskennwerte aufgetragen über die Zeit.

die Rauheit und die tribologischen Eigenschaften auch auf einer kleineren Längenskala beurteilen zu können, wurden Messungen mit einem Rasterkraftmikroskop durchgeführt. In Abbildung 5.10 sind zwei Ausschnitte in der Größe von  $4 \mu\text{m}^2$  dargestellt, die als Basis für die Bestimmung der Rauheiten verwendet wurden. Die Abbildung zeigt, dass Riefen (minimaler abrasiver Verschleiß) nach den Reibversuchen zu erkennen waren. Die Rauheit wurde jeweils im kompletten Bildausschnitt und in einem Bereich von  $1 \mu\text{m}^2$  vermessen. Damit sollte der Einfluss der sichtbaren Verschmutzungen auf die Berechnung der Rauheit minimiert werden. Die sich daraus ergebenden Rauheiten sind in Abbildung 5.11 (a) dargestellt. Die in den größeren Ausschnitten ermittelten Rauheiten waren insbesondere in den Reibspuren, aufgrund der nicht komplett zu beseitigenden Verschmutzungen, deutlich höher. Im Referenzbereich lag die Rauheit jeweils unter  $0,5 \text{ nm}$ . In den Reibspuren, die vor dem Reibwertabfall analysiert wurden, war die Rauheit höher als die Rauheit in der länger gelaufenen Reibspur, wobei die Unterschiede, unter Berücksichtigung der Standardabweichung, minimal waren. Die beim kürzeren Versuch etwas höhere Rauheit kann auf eine initiale Aufrauung im Versuch zurückgeführt werden, die im weiteren Verlauf eingeglättet wird. Die beobachtete Tendenz ist bei den mittels LFM ermittelten Reibwerten die gleiche. Die Reibwerte wurden senkrecht und parallel zur Reibspur vermessen. Im Referenzbereich



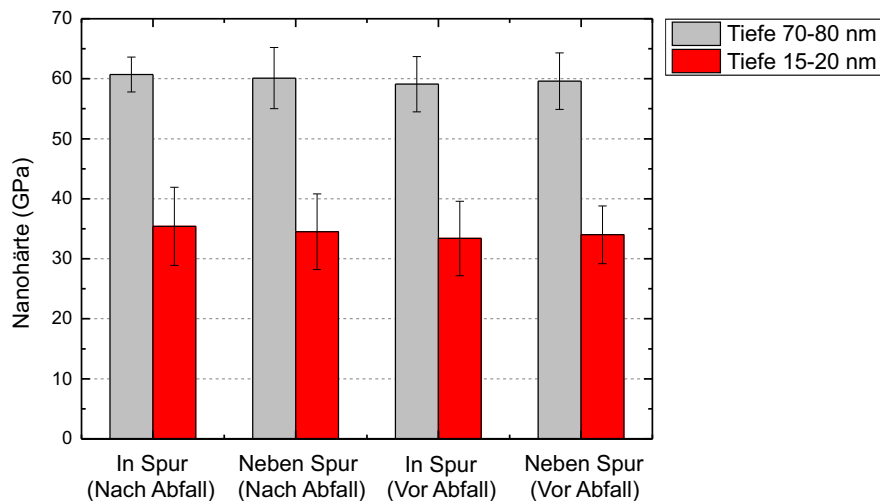
**Abbildung 5.10:** Rasterkraftmikroskopische Topographie-Bilder auf einer Referenzstelle und in zwei Reibspuren. Die Ausschnitte haben jeweils eine Größe von  $4\mu\text{m}^2$ .

war der gemessene Reibwert in beide Richtungen ähnlich, da es keine Vorzugsrichtung gab. Für die Messung in der Reibspur des kürzeren Versuchs (hoher Reibwert), war der Reibwert parallel zur Reibrichtung höher als auf der Referenz und senkrecht zur Reibrichtung niedriger. Allerdings war die Standardabweichung sehr hoch, sodass die Signifikanz der Unterschiede fraglich ist. In der Reibspur, die erst nach dem Reibwertabfall vermessen wurde, waren die Reibwerte, sowohl parallel als auch senkrecht zur Reibrichtung, niedriger als die Referenz und die erste Reibspur. Die niedrigere Reibung für die Messung in Laufrichtung, im Vergleich zur Messung senkrecht zur Laufrichtung, entspricht der Erwartung (Spitze bewegt sich mit Riefenstruktur). Allerdings ist aufgrund der hohen Standardabweichung keine klare Aussage zu systematischen Veränderungen möglich. Der niedrigere Reibwert in der länger gelaufenen Reibspur kann ein Indiz für eine passivierte Oberfläche sein, wodurch eine geringere Adhäsion zwischen der terminierten Oberfläche und der Cantilever-Spitze auftrat, was die Reibung absenken konnte. In Simulationen [159] konnte gezeigt werden, dass durch die Anlagerung von Wasserstoff an der Oberfläche die Anzahl an Dangling-Bonds reduziert wird und damit die Bildung von chemischen Bindungen zwischen den Grenzflächen verhindert werden kann. Basierend auf dieser Hypothese kann auch die Reibungsreduzierung nach der tribologischen Beanspruchung bei Ethylenglykol-Schmierung erklärt werden, wenn angenommen wird, dass sich Schmierstofffragmente an der Oberfläche anlagern. Potentielle Anlagerungen in der Reibspur werden in Abschnitt 5.4.1 näher untersucht.



**Abbildung 5.11:** (a) Rauheiten basierend auf AFM-Messungen in Bereichen von  $1\mu\text{m}^2$  bzw.  $4\mu\text{m}^2$  sowie (b) Reibwerte basierend auf LFM-Messungen in den Reibspuren (senkrecht und parallel).

### 5.3 Variation des Schmiermediums



**Abbildung 5.12:** Nanohärte innerhalb und außerhalb der Reibspur nach Versuchen, die vor und nach dem Reibwertabfall beendet wurden. Die Härte wurde jeweils in zwei Eindringtiefen bestimmt.

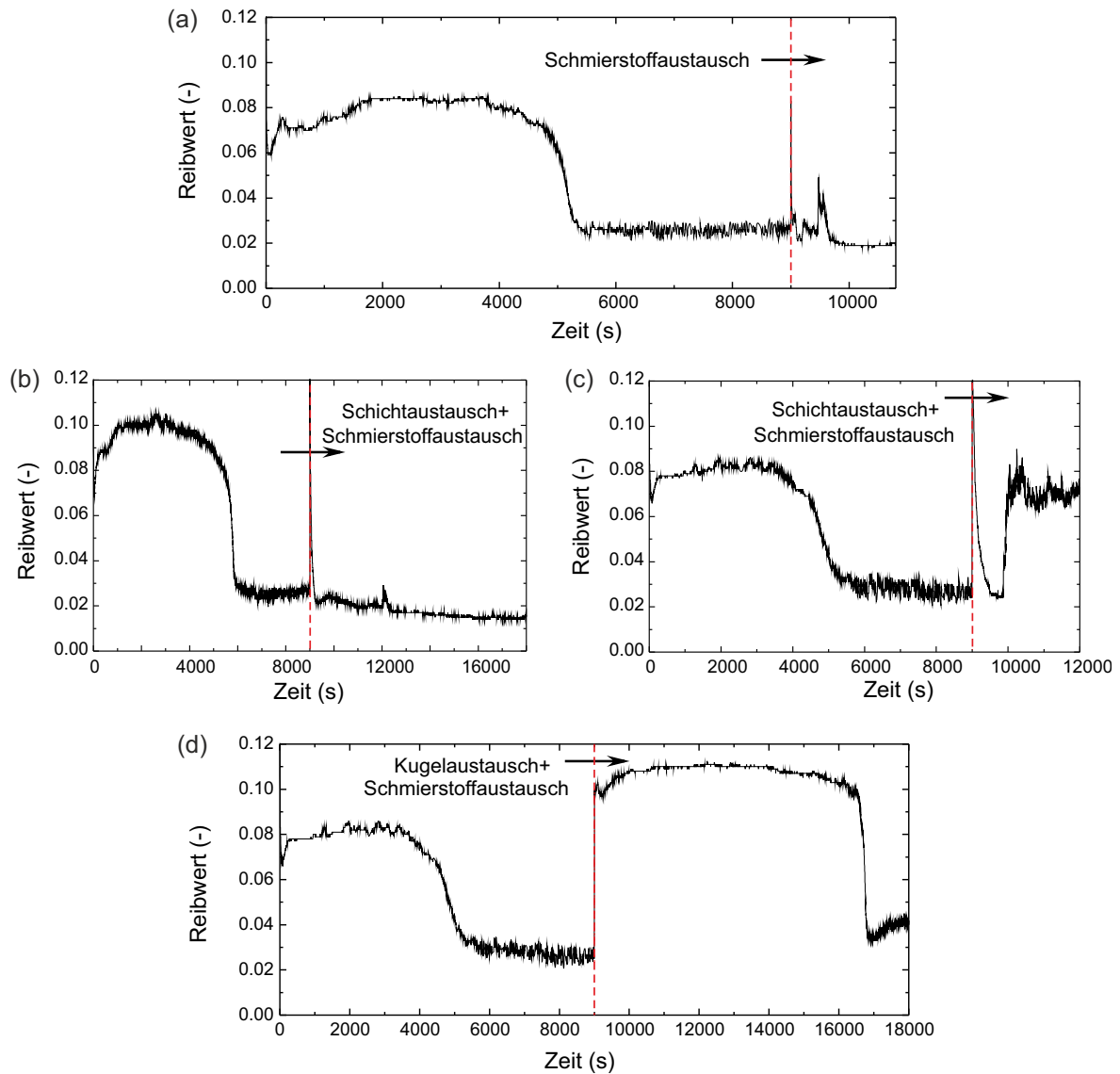
Außerdem wurde die Nanohärte im Bereich der Reibspur und neben der Reibspur, vor und nach dem Reibwertabfall, ausgewertet. Das Ergebnis ist in Abbildung 5.12 dargestellt.

Die Härte wurde in zwei verschiedenen Tiefen ermittelt. Im Rahmen der Standardabweichung gab es in den Reibspuren keine Unterschiede bzgl. der Nanohärte. Allerdings muss ergänzt werden, dass Änderungen in der Nanohärte im oberflächennahen Bereich mit dieser Methode nur schwer nachweisbar sind, da in der Regel davon ausgegangen wird, dass Änderungen nur in den oberflächennahen Nanometern der Schicht auftreten. Mittels Nanoindentation kann jedoch der Einfluss der darunter liegenden ta-C-Schicht nicht eliminiert werden. Die niedrigere Härte in den ersten 15 nm bis 20 nm im Vergleich zur Härte in einer Tiefe von 70 nm bis 80 nm kann zwar auf Umhybridisierungen in Oberflächennähe hindeuten, aber aufgrund der Rauheitsspitzen an der Oberfläche wird ohnehin eine reduzierte Nanohärte für Messungen in Oberflächennähe erwartet (vgl. Bobji et al. [103, 104]). Deshalb wurde auch in dem tribologisch nicht belasteten Bereich eine reduzierte Nanohärte in Oberflächennähe beobachtet. Auf Basis dieser Ergebnisse kann der Reibwertabfall deshalb nicht durch signifikante Härteveränderungen der Schicht erklärt werden.

Ergänzend wurde das tribologische System im Hinblick auf die entscheidenden Parameter, die zu dem Abfall führen können, untersucht. Dazu wurden zunächst 2,5 h-Versuche durchgeführt, in denen jeweils ein Reibwertabfall beobachtet wurde. Im Anschluss wurde der Versuch abgebrochen und das Schmiermedium entfernt sowie Schicht und Gegenkörper mit Isopropanol und Aceton gereinigt. Dann wurde das System wieder mit Ethylenglykol geschmiert und der Versuch erneut gestartet. Ein typischer sich dabei ergebender Reibwertverlauf ist in Abbildung 5.13 (a) dargestellt. Der Reibwert war direkt zu Beginn des Versuchs auf dem niedrigen Niveau. Deshalb kann davon ausgegangen werden, dass keine chemischen Veränderungen im Schmiermittel zu dem Reibwertabfall geführt haben. In weiteren Versuchen wurden nach dem Reibwertabfall die Schicht und das Schmiermittel ausgetauscht und der Versuch mit derselben Kugel auf einer anderen Position der Schicht neu gestartet (Abbildung 5.13 (b) und (c)). Der niedrige Reibwert wurde bereits nach einer kurzen Einlaufphase wieder erreicht. Der erneute kurze Einlauf wird auf die Angleichung der Struktur zurückzuführen sein.

Auf der Kugel ergibt sich durch den ersten Versuch eine Riefenstruktur, die sich zu Beginn des neuen Versuchs der entsprechenden Struktur der neuen Position anpasst. In einem Versuch stieg der Reibwert nach einer gewissen Zeit auf dem niedrigen Reibwertniveau wie-





**Abbildung 5.13:** Reibwerte aufgetragen über die Zeit für Experimente mit unterschiedlichen System-Änderungen nach dem ersten Reibwertabfall bei Ethylenglykol-Schmierung: (a) Schmierstoffaustausch, (b)/(c) Schicht- und Schmierstoffaustausch, (d) Kugel- und Schmierstoffaustausch.

der an (c), während er im anderen Versuch für die gesamte Versuchsdauer niedrig blieb (b). Der Einfluss der Pressung wurde bereits diskutiert und im ersten Fall könnte der niedrige Reibwert durch die geringere Pressung erklärt werden. Allerdings würde dies nicht den im zweiten Fall wieder ansteigenden Reibwert erklären, was in keinem der regulär durchgeführten Versuche bei Schmierung mit Ethylenglykol beobachtet wurde. Es wurde auch kein höherer Verschleiß des Gegenkörpers im zweiten Versuch beobachtet (finale Pressung in (b) betrug 120 MPa und in (c) 105 MPa), was gegen die Existenz einer Grenzpressung als alleinige Ursache für niedrige Reibung spricht. Die Beobachtungen deuten darauf hin, dass sich während des Versuchs eine Transferschicht (z.B. Kohlenstoff) auf dem Gegenkörper anlagert, was einen niedrigen Reibwert erklären könnte. In einem Fall scheint aufgrund der Rauheitsstruktur im Bereich der neuen Reibspur ein komplettes Abtragen der Transferschicht stattzufinden, sodass keine niedrigen Reibwerte mehr erzielt werden. Aufgrund der, im Vergleich zum Versuchsbeginn, bereits deutlich reduzierten Pressung, wird kein weiterer Kohlenstoff mehr aus der Oberfläche gelöst, der sich anlagern kann. Dies könnte

### 5.3 Variation des Schmiermediums

erklären, warum im weiteren Verlauf der Messung keine niedrigen Reibwerte mehr beobachtet werden konnten.

In einem weiteren Versuch wurden nach dem Reibwertabfall die Kugel und das Schmiermedium ausgetauscht und ein Experiment in der gleichen Reibspur durchgeführt (Abbildung 5.13 (d)). Dabei fand erneut ein Einlauf statt und eine potentielle Terminierung der Oberfläche hatte keinen positiven Effekt auf den Reibwertverlauf. Der Gegenkörperverschleiß war in diesem Versuch nur minimal geringer als in den anderen Versuchen, die auf neuen Schichtpositionen gestartet wurden ( $d=(850 \pm 5) \mu\text{m}$ , vgl. Abbildung 5.9 (a)). Die minimal geringere finale Flächenpressung könnte auf ein Einglätten der Schichtoberfläche im ersten Versuch zurückzuführen sein, aber auch auf eine geringfügige Abnahme der Härte in den obersten Nanometern, wodurch die Härte Differenz von Schicht und Gegenkörper niedriger wäre (vgl. Abschnitt 5.5.4). Allerdings konnte diese Vermutung durch Nanoindentationsmessungen nicht bestätigt werden (vgl. Abbildung 5.12).

#### **Schmierung mit mehrwertigen Alkoholen: Temperaturabhängigkeit**

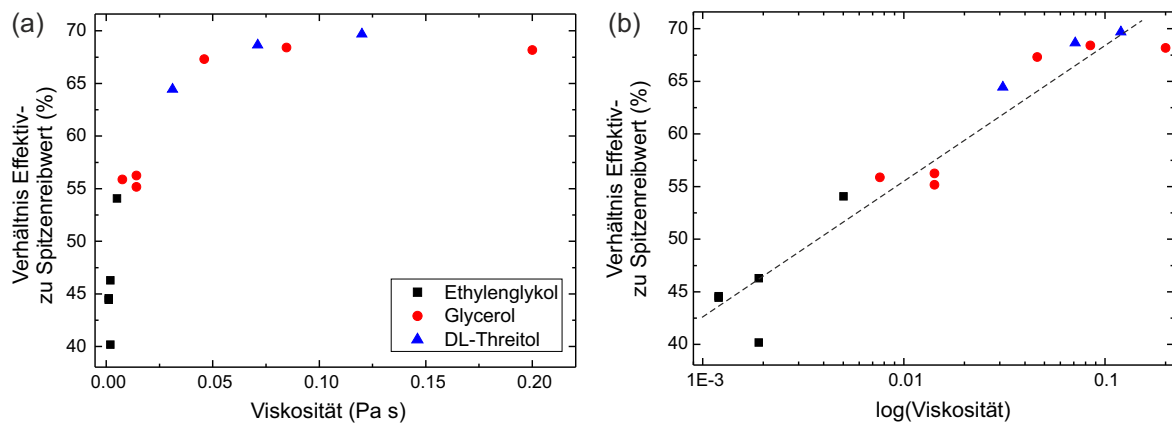
Auch die Temperaturabhängigkeit des tribologischen Verhaltens wurde für die mehrwertigen Alkohole untersucht (siehe Anhang A.3.1). Mit Ethylenglykol wurden Versuche bei Temperaturen von  $60^\circ\text{C}$  bis  $120^\circ\text{C}$  durchgeführt. Da mit einer Initialschmierung gearbeitet wurde, konnten die Versuche bei Temperaturen ab  $100^\circ\text{C}$  deutlich kürzer durchgeführt werden, da Ethylenglykol bei diesen Temperaturen schnell verdampft. In Versuchen bei höheren Temperaturen wurde ein spontanes Abfallen des Reibwerts beobachtet, ohne zwischenzeitliche Änderungen der Betriebsparameter. Bei höheren Temperaturen kam es früher zum Abfall des Reibwerts, während für Temperaturen unter  $80^\circ\text{C}$  kein spontanes Abfallen beobachtet wurde. Ab Temperaturen von  $100^\circ\text{C}$  wurde für alle Versuche nach spätestens 2 h Laufzeit der Abfall beobachtet. Ein Zusammenhang mit der Pressung kann nicht ausgeschlossen werden, da bspw. bei  $60^\circ\text{C}$  die Pressung nach einem 15 h-Versuch mit 310 MPa noch über der Pressung lag, bei der bei  $100^\circ\text{C}$  der Reibwertabfall beobachtet wurde.

Für Glycerol zeigten sich für verschiedene Temperaturen große Unterschiede im Einlauf. Für höhere Temperaturen sank der Reibwert deutlich schneller ab. Betrachtet man den Reibwertverlauf bei höheren Temperaturen über eine Messdauer von 15 h, so fällt auf, dass für Temperaturen ab  $80^\circ\text{C}$  kaum Unterschiede festgestellt wurden und das Reibwertniveau gleich blieb. Diese Beobachtung ist ein Indiz für einen thermisch aktivierten Prozess, der für niedrige Reibung bei Glycerol-Schmierung sorgt und eine Mindesttemperatur erfordert.

Für DL-Threitol zeigt sich, dass der Reibwert mit steigender Temperatur sank (vgl. Abbildung A.10). Das finale Reibwertniveau wurde bei einer niedrigeren Versuchstemperatur später erreicht als bei höherer Temperatur. Bei  $120^\circ\text{C}$  wurde nach 4 h der finale Reibwert von 0,02 erreicht und bei  $100^\circ\text{C}$  nach 7 h ein Wert von 0,04. Diese Messungen zeigen, dass mit allen untersuchten mehrwertigen Alkoholen Reibwerte um 0,02 möglich sind.

Um die Abhängigkeit des Verhältnisses von Effektiv- zu Spitzenreibwert zu untersuchen (Signalform), wurden für einzelne Messungen die sich ergebenden Verhältnisse von Effektiv- zu Spitzenreibwert über die dynamische Viskosität sowie den Logarithmus der dynamischen Viskosität aufgetragen (Abbildung 5.14). Es wurde immer die Sekunde nach 1 h Einlauf ausgewertet. Dabei wurde angenommen, dass zu diesem Zeitpunkt der Einfluss des Einlaufs auf die Signalform vernachlässigbar war. Für die Viskosität wurde angenommen, dass diese sich nicht durch den Einfluss der Luftfeuchtigkeit geändert hatte, da keine explizite Viskositätsmessung während der SRV-Messung möglich war. Allerdings ist zu berücksichtigen, dass die tatsächliche Viskosität in der Regel niedriger war, da die untersuchten mehrwertigen Alkohole stark hygroskop waren und sich die Viskosität deshalb im Laufe der Messung veränderte. Bei der Auftragung über die logarithmierten Viskositäten

zeigt sich ein annähernd linearer Zusammenhang des Reibwertverhältnisses und der logarithmierten Viskosität. Für niedrige Viskositäten, wie sie insbesondere für Ethylenglykol vorlagen, war der Effektivreibwert im Vergleich zum Spitzenreibwert besonders niedrig. Dies ist auf das starke Losbrechmoment zurückzuführen, während für die Fluide höherer Viskosität, aufgrund der schnellen Oszillation, immer noch etwas Schmierfilm vorhanden war, weil dieser auch in den Umkehrpunkten nicht komplett aus dem Schmierpalt gedrängt wurde. Bei steigender Viskosität betrug das Verhältnis etwa 70 %, schien aber ab einer Viskosität von etwa 0,05 Pas nur noch langsam anzusteigen, während das Verhältnis für sehr geringe Viskositäten mit steigender Viskosität anstieg. Das niedrigste Verhältnis betrug etwa 40 % bei einer Viskosität von 0,0012 Pas. Die Signalform hängt auch von der eingestellten Kraft (bzw. resultierenden Pressung) ab, sodass diese Auftragung keinen allgemeingültigen Zusammenhang angibt. Die Pressung war auch nach 1 h-Versuchszeit für die vorgestellten Versuche verschieden, was in dieser Auftragung nicht berücksichtigt wurde. Aber es zeigt die Tendenz größerer Abweichungen von Effektiv- zu Spitzenreibwert für niedrige Viskositäten im Fall der untersuchten mehrwertigen Alkohole.



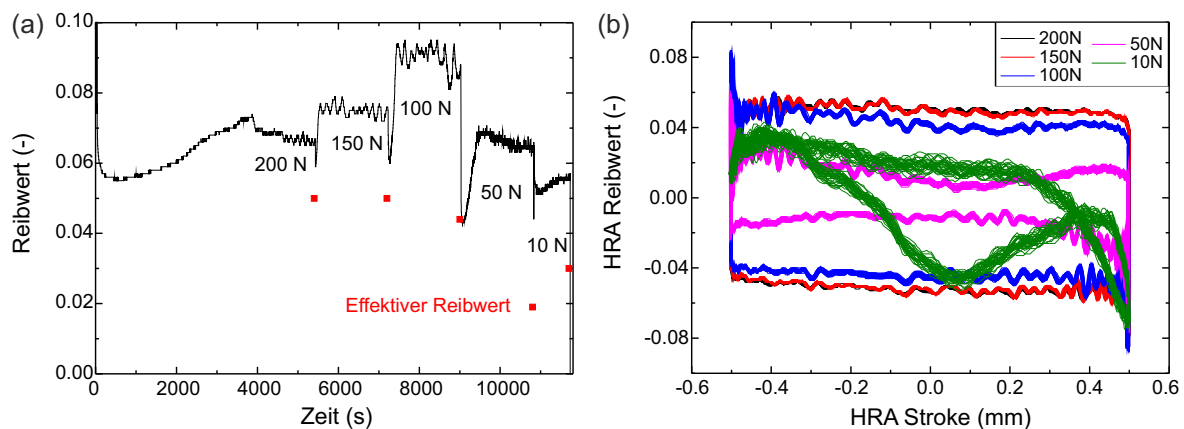
**Abbildung 5.14:** Abhängigkeit des Verhältnisses von Effektiv- zu Spitzenreibwert von Ethylenglykol, Glycerol und DL-Threitol bei 50 N: (a) Auftragung über die dynamische Viskosität (Temperaturvariation), (b) Auftragung über den Logarithmus der dynamischen Viskosität.

### Schmierung mit mehrwertigen Alkoholen: Kraftabhängigkeit

Zur Untersuchung der Kraftabhängigkeit wurden Kraftstufenläufe durchgeführt (200 N-150 N-100 N-50 N-10 N). Für Glycerol und DL-Threitol wurden die Stufen in einer Messung zweifach durchlaufen. Aufgrund des Verdampfens von Ethylenglykol wurde für diesen Schmierstoff jede Kraftstufe einmal durchlaufen. Abbildung 5.15 (a) zeigt die Kraftabhängigkeit des Reibwerts bei Ethylenglykol-Schmierung. Neben der Auftragung des Spitzenreibwerts wurde jeweils eine Sekunde am Ende jeder Kraftstufe als HRA-Signal ausgelesen (Abbildung 5.15 (b)) und daraus der effektive Reibwert berechnet. Der HRA-Signalverlauf zeigt die Schwierigkeit des SRV-Systems bei der Messung von niedrigen Reibwerten. Die erzeugte Reibkraft ist, bei einer Normalkraft von 10 N, geringer als die mechanische Rückstellkraft der Sensoren und des Grundblocks. Dadurch zeigt der HRA-Signalverlauf beispielsweise negative Reibwerte für beide Bewegungsrichtungen. Deshalb kann davon ausgegangen werden, dass die ausgegebenen Reibwerte nicht realistisch sind, sodass die Kraftstufe bei 10 N vernachlässigt werden kann. Es fällt jedoch auf, dass die Spitzenreibwerte mit sinkender Kraft bis 100 N zunächst anstiegen und dann wieder abfielen. Das HRA-Signal zeigt jedoch deutlich die mit sinkender Kraft steigenden Losbrechmomente, während der

### 5.3 Variation des Schmiermediums

Effektivreibwert sank. Ab 50 N bildete sich im HRA-Signal ein Minimum aus. Dies deutet darauf hin, dass das System für niedrige Kräfte in den Bereich der Mischreibung kam, während für hohe Kräfte ein nahezu konstanter Wert nach dem Losbrechmoment vorlag und das System sich somit im Bereich der Grenzreibung befand. Im Allgemeinen fällt auf, dass die Reibwerte nie in den Bereich um 0,02 kamen, der nach dem Reibwertabfall im vorherigen Abschnitt beobachtet wurde. Der Durchmesser der Auflagefläche der Kugel betrug nach dem Versuch 1100  $\mu\text{m}$ . Es wird angenommen, dass der Verschleiß nur während der ersten Kraftstufe auf 200 N auftrat. Der Verschleiß war somit höher als der zuvor bei 50 N beobachtete. Berechnet man daraus die Pressung, so lag diese bei 200 N bei 211 MPa, bei 150 N bei 158 MPa, bei 100 N bei 105 MPa und bei 50 N bei 53 MPa. Nach Abbildung 5.9 (a) würde man annehmen, dass das niedrige Reibwertniveau ab Pressungen unter etwa 160 MPa vorliegen würde, was demnach für die Kräfte von 100 N bis 150 N der Fall wäre, während die Pressung bei 50 N niedriger war als in den zuvor betrachteten Versuchen. Dies könnte auch auf die Existenz einer Untergrenze des Superlubricity-Bereichs hindeuten, kann aber nicht die hohen Reibwerte der Pressungen bei 100 N bis 150 N erklären. Eine potentielle Erklärung wäre der höhere Verschleiß direkt zu Beginn des Versuchs, der einen effektiven Einlauf mit der Ausbildung einer Transferschicht auf dem Gegenkörper oder eines dritten Körpers auf der ta-C-Schicht verhindert, sodass der zuvor bei 50 N beobachtete Effekt eines niedrigen Reibwerts bei niedriger Pressung nicht beobachtet werden konnte. Betrachtet man das Verhältnis von Effektiv- zu Spitzenreibwert, so sank dieses von 77 % bei 200 N auf 66 % bei 150 N auf 52 % bei 100 N und 30 % bei 50 N. Aufgrund der niedrigeren Pressung bei niedrigeren Kräften kam das System weiter in den Bereich der Mischreibung, da es bereits bei niedrigeren Geschwindigkeiten zur Schmierfilmausbildung kam.

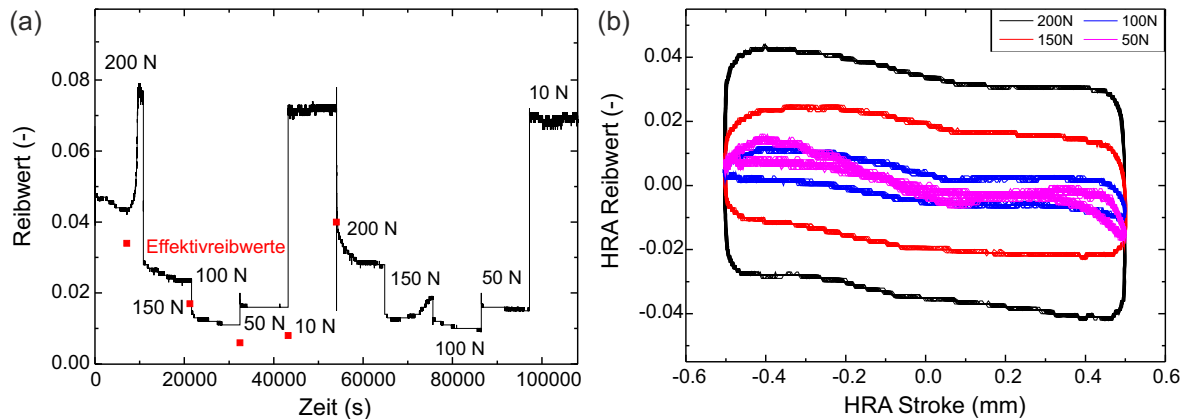


**Abbildung 5.15:** Kraftstufenlauf bei Ethylenglykol-Schmierung bei 100 °C (SRV-Messung): (a) Reibwertverlauf und berechnete Effektivreibwerte am Ende der Kraftstufen, (b) Hochaufgelöstes Reibwertsignal bei verschiedenen Kräften.

Bei Glycerol-Schmierung ist ein Kraftstufenlauf in Abbildung 5.16 (a) dargestellt. In Abbildung 5.16 (b) ist zusätzlich das HRA-Signal bei verschiedenen Kräften dargestellt, um den gesamten Reibwertverlauf über eine Schwingung beurteilen zu können. Die dargestellten Spitzenreibwerte sanken bei Reduzierung der Kraft bis 100 N und stiegen dann wieder. Die Reibwerte in beiden Stufenläufen waren ähnlich, sodass davon ausgegangen werden kann, dass der Einlauf nach dem Durchlaufen der ersten Stunden bei 200 N abgeschlossen war, sodass die Auflagefläche für den nachfolgenden Versuch als konstant angenommen werden konnte. Auch hier war für 10 N keine sinnvolle Reibwertmessung mehr möglich. Allerdings zeigte der HRA-Signalverlauf deutliche Unterschiede für verschiedene Kräfte. Für niedrige Kräfte kam das System weiter in den Bereich der Mischreibung. Das Verhältnis von Effektiv- zu Spitzenreibwert sank deshalb von 79 % bei 200 N auf 71 % bei 150 N



auf 55 % bzw. 48 % bei 100 N bzw. 50 N. Allerdings wird der für 50 N berechnete Wert

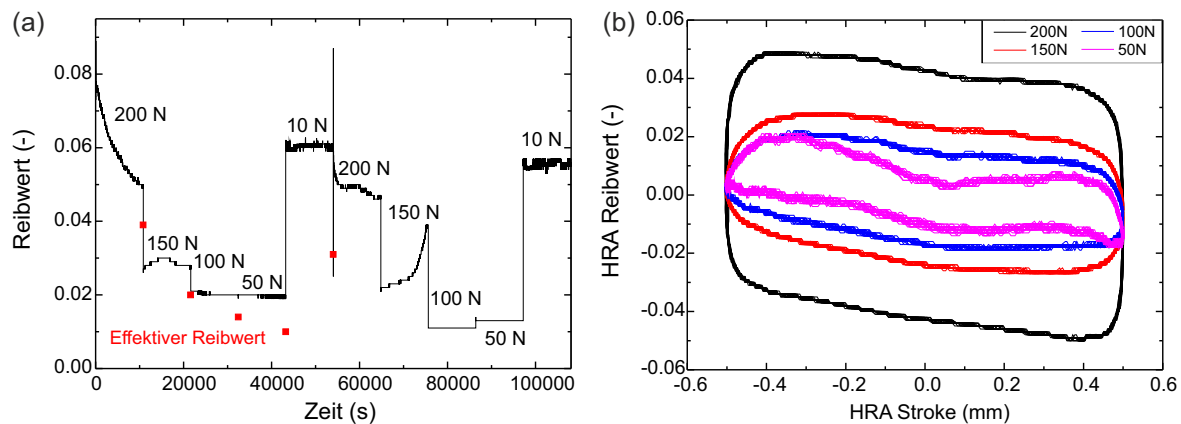


**Abbildung 5.16:** Kraftstufenlauf für Glycerol-Schmierung bei 100 °C (SRV-Messung): (a) Reibwertverlauf und berechnete Effektivreibwerte am Ende der Kraftstufen, (b) Hochaufgelöstes Reibwertsignal bei verschiedenen Kräften.

aufgrund des unregelmäßigen Reibwertverlaufs, mit negativen Reibwerten in beiden Richtungen der Bewegung, nicht exakt sein. Bei DL-Threitol-Schmierung wurde eine ähnliche Reibwert-Kraft-Beziehung festgestellt (Abbildung 5.17). Der Reibwert nahm mit sinkender Pressung ab, wobei das System keine sinnvollen Reibwerte bei 10 N ausgab. Bei 100 N und 50 N waren die Spitzenreibwerte in etwa gleich, während das HRA-Signal in Abbildung 5.17 (b) deutliche Unterschiede zeigte. Dies ist darauf zurückzuführen, dass die Pressung bei kleineren Kräften geringer war, und das System somit weiter in den Bereich der Mischreibung kam, der Reibwert im Bereich des Losbrechens aber gleich blieb. Dies machte sich auch beim Verhältnis von Effektiv- zu Spitzenreibwert bemerkbar. Das Verhältnis betrug bei 200 N etwa 80 % und sank für 50 N auf 53 % nach Beendigung des ersten Durchlaufs und auf 45 % bei dem zweiten Durchlauf. Dieser zusätzliche Abfall wird auf eine reduzierte Viskosität zurückzuführen sein, da die Temperatur mit 100 °C zwar konstant war, die Viskosität aber im Laufe der 30 h Messdauer aufgrund der Hygroskopie des DL-Threitols abnahm. Insgesamt scheinen die SRV-Messungen bei Glycerol und DL-Threitol darauf hinzuweisen, dass es, wie in Li et al. [158] für einen Saphir/Saphir-Kontakt beschrieben wurde, eine Grenzpressung gibt, unter der Reibwerte im Superlubricity-Bereich möglich sind.

Die damit gemachten Beobachtungen niedriger Reibwerte bei niedrigeren Kräften sind nicht mit den auf Kontaktmechanik basierenden Modellen zu erklären, weil demnach eine Abnahme des Reibwerts mit steigender Kraft auftreten würde. Die Messungen zeigen also die Besonderheit von ta-C-Schichten im Bereich niedriger Reibwerte. Exemplarisch wurde bei Glycerol-Schmierung ein Kraftstufenlauf auf einer a-C:H-Schicht durchgeführt, wobei sich ein sinkender Reibwert mit steigender Kraft zeigte (Anhang A.3.1, Abbildung A.11), was auch zuvor bereits beobachtet wurde und mit Kontaktmechanik-Modellen erklärt werden kann [160]. In Anhang A.3.1 in Abbildung A.12 ist, zusätzlich zur Auftragung des HRA-Reibwerts über den HRA-Stroke, eine Auftragung über die HRA-Geschwindigkeit (Ableitung des HRA-Stroke über die Zeit) dargestellt. In dieser Abbildung zeigte sich die Analogie zur Stribeck-Kurve, wobei die Systeme sich weitestgehend im Bereich der Grenzreibung befanden und für die niedrige Pressung ein Absinken des Reibwerts mit steigender Geschwindigkeit erkennbar war und das System somit in den Bereich der Mischreibung kam. Um einen weiteren Geschwindigkeitsbereich auflösen zu können, sind Messungen mit der Tribomesszelle nötig.

### 5.3 Variation des Schmiermediums



**Abbildung 5.17:** Kraftstufenlauf bei DL-Threitol-Schmierung bei 100 °C (SRV-Messung): (a) Reibwertverlauf und berechnete Effektivreibwerte am Ende der Kraftstufen, (b) Hochaufgelöstes Reibwertsignal bei verschiedenen Kräften.

#### Schmierung mit mehrwertigen Alkoholen: Geschwindigkeitsabhängigkeit

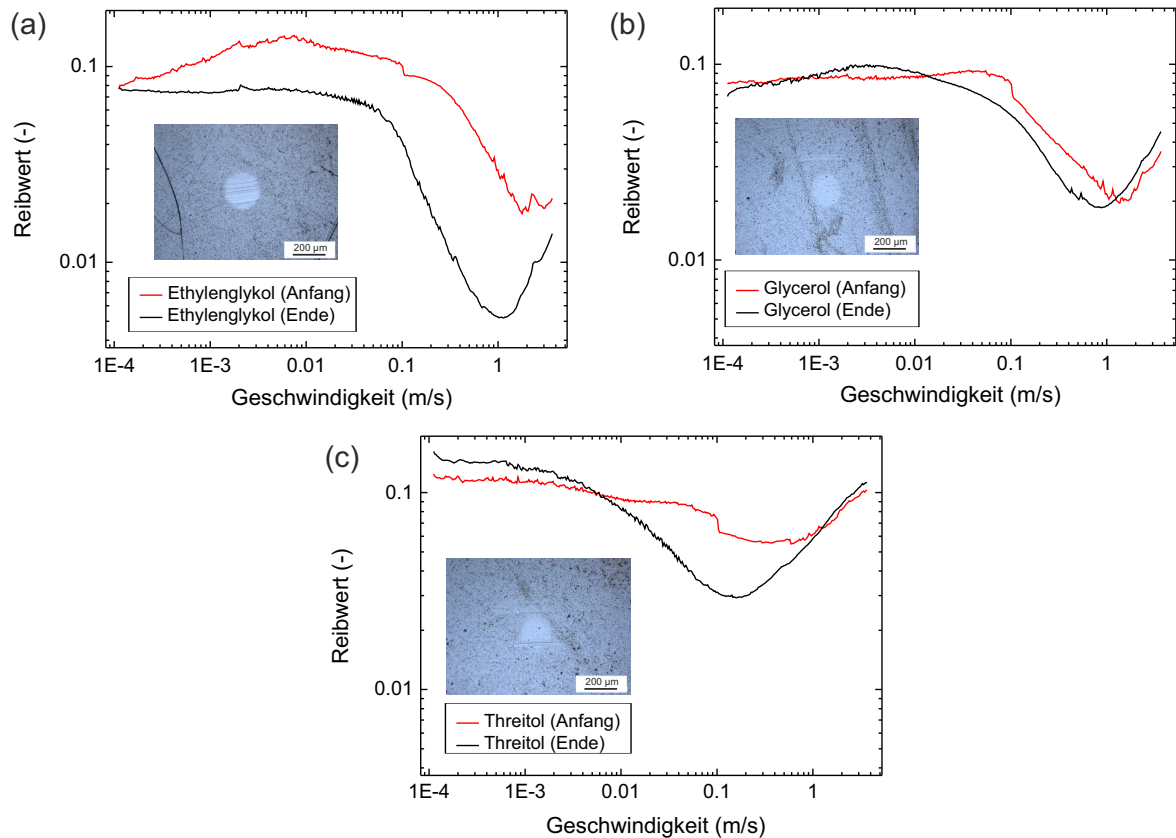
Der geschwindigkeitsaufgelöste Reibwert bei Schmierung mit den mehrwertigen Alkoholen wurde mit der Tribomesszelle aufgenommen. Die Messungen wurden bei 100 °C und 10 N durchgeführt. Dies entspricht einer wirkenden Kraft von 4,71 N pro Plättchen. In Abbildung 5.18 ist die Entwicklung der Stribeck-Kurven (hier: Reibwerte über die Geschwindigkeit) dargestellt. Dazu wurden jeweils die gemessenen Kurven 2-6 und 46-50 gemittelt aufgezeichnet. Im Bereich der Grenzreibung änderten sich die Reibwerte im Verlauf des Versuchs kaum. Bei Ethylenglykol-Schmierung lag der Reibwert in der Grenzreibung final bei 0,08 und damit bei dem gleichen Wert wie Glycerol. Nur bei DL-Threitol-Schmierung war der Reibwert im Bereich der Grenzreibung minimal über dem Ultra-Low Friction Bereich. Das beobachtete Reibwertniveau steht im Widerspruch zu den Reibwerten in den SRV-Messungen, in denen mit allen drei Schmierstoffen ein Absinken des Spitzenreibwerts beobachtet wurde.

In Li et al. [158] wird vorgestellt, dass Superlubricity für Glycerol aufgrund des niedrigen Druck-Viskositätskoeffizienten (im Vergleich zu ölbasierten Schmierstoffen) über einen weiten Pressungsbereich auftritt. Eine untere Grenze des Superlubricity-Bereichs existiert, unter den dort getroffenen Annahmen, nur für Schmiermedien mit einem Druck-Viskositätskoeffizienten von unter  $5 \text{ GPa}^{-1}$  und somit nicht für Glycerol ( $6 \text{ GPa}^{-1}$  bei 26 °C). Allerdings wurden nur Pressungen über 0,01 GPa betrachtet. In den TMZ-Versuchen war die initiale Pressung niedriger als in den SRV-Versuchen<sup>iii</sup>. In den vorherigen Abschnitten wurde bereits die Bildung einer Transferschicht auf dem Gegenkörper als Ursache für niedrige Reibwerte in Erwägung gezogen. Dies könnte bedeuten, dass die Transferschicht-Bildung eine Mindestpressung erfordert, wobei die Kraftstufenläufe dagegen sprechen.

Bei Ethylenglykol-Schmierung war die finale Pressung im TMZ-Versuch bei etwa 150 MPa. Diese Pressung liegt im Pressungsbereich, in dem im SRV-Versuch der Reibwertabfall beobachtet wurde.

Das Minimum der Stribeck-Kurve verschob sich für die drei Chemikalien zu niedrigeren Geschwindigkeiten, was auf eine Reduzierung der Pressung zurückzuführen ist. Dies erlaubte einen früheren Übergang in die Mischreibung und Hydrodynamik. Aufgrund der unterschiedlichen Viskositäten der Chemikalien, lag das Minimum der Stribeck-Kurve bei Ethylenglykol bei der höchsten Geschwindigkeit und bei DL-Threitol bei der niedrigsten.

<sup>iii</sup> Für Glycerol ergeben sich folgende Pressungen:  $P_{\text{SRV},50\text{N},\text{initial}}=2160 \text{ MPa}$ ,  $P_{\text{SRV},50\text{N},\text{final}}=398 \text{ MPa}$ ,  $P_{\text{TMZ},\text{initial}}=984 \text{ MPa}$ ,  $P_{\text{TMZ},\text{Ende}}=157 \text{ MPa}$ .

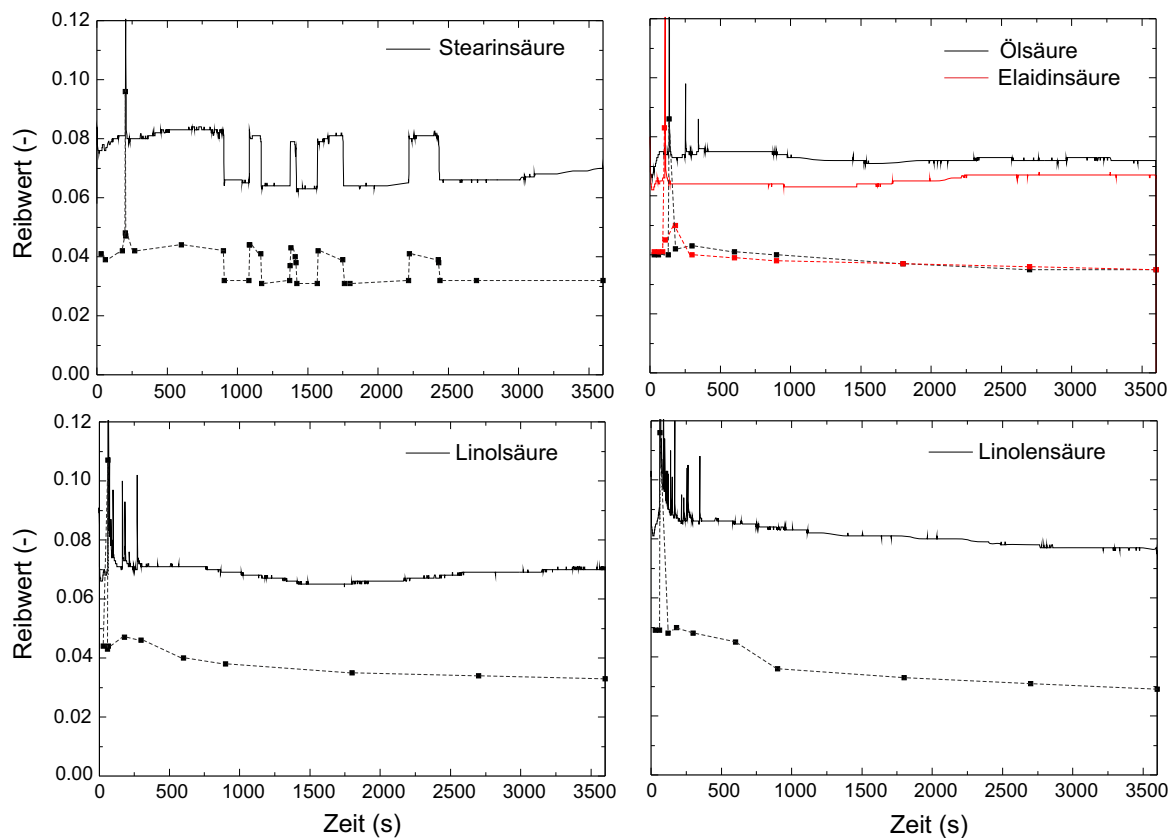


**Abbildung 5.18:** Entwicklung der Stribeck-Kurven für Ethylenglykol, Glycerol und DL-Threitol (100 °C, 10 N). Dargestellt sind die gemittelten Kurven 2 bis 6 und 46 bis 50 sowie die Verschleißkalotte auf einem TMZ-Prüfkörper.

Die höhere Viskosität bedeutet eine höhere Tragfähigkeit. Die Verschleißbilder der TMZ-Reibkalotten zeigten für die mehrwertigen Alkohole, dass kein Volumenverschleiß, jedoch eine Einglättung im Bereich der Reibkalotte stattfand. Zum Teil war außerdem eine minimale Riefenbildung zu beobachten. Die Auswertung der Auflageflächen auf den TMZ-Plättchen zeigte, dass die Auflageflächen am Ende des Versuchs nur minimal voneinander abwichen, aber im Rahmen der Standardabweichung gleich waren.

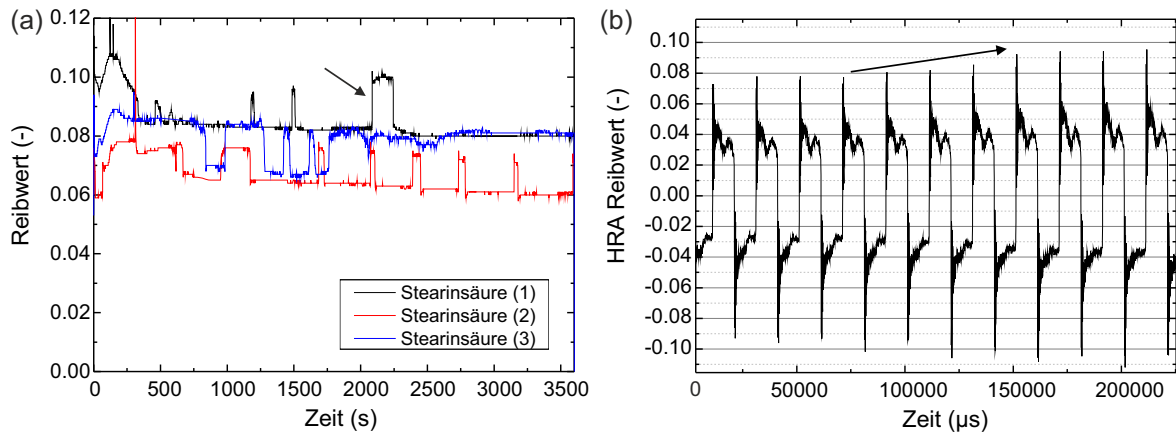
## 5.3.2 Fettsäuren

Es wurde das tribologische Verhalten der C18-Fettsäuren Stearinsäure, Ölsäure, Elaidinsäure (trans-Isomer der Ölsäure), Linolsäure und Linolensäure in SRV-Messungen untersucht (Abbildung 5.19). Die Temperatur betrug  $80^{\circ}\text{C}$  und die Kraft  $50\text{ N}$ . Insgesamt lagen alle Reibwerte im Ultra-Low Friction Bereich und zeigten keine großen Änderungen über die Zeit. Bei Schmierung mit Stearinsäure wurden im Reibwertverlauf zwei Reibwertniveaus beobachtet, wie in Abbildung 5.20 (a) für drei weitere Messungen dargestellt. Dabei sprang der Reibwert innerhalb weniger Schwingungsperioden auf einen anderen Reibwert (vgl. Abbildung 5.20 (b)), der dann unterschiedlich lange gehalten wurde. Die Differenz der beiden Reibwertniveaus betrug zwischen 0,01 und 0,02. Abschließend kann keine Begründung für diese Beobachtung gegeben werden. Die Härte schien nicht ausschlaggebend zu sein, da das Verhalten auf verschiedenen Chargen (E-Modul  $500\text{ GPa}$  bis  $690\text{ GPa}$ ) beobachtet wurde.



**Abbildung 5.19:** SRV-Messungen auf ta-C-Schichten mit verschiedenen C18-Fettsäuren bei  $80^{\circ}\text{C}$  und  $50\text{ N}$ . Dargestellt sind die Spitzen- und Effektivreibwerte.

Eine mögliche Erklärung wäre ein Schmierfilmabriss, allerdings war das Verschleißverhalten unabhängig von der Anzahl und der jeweiligen Verweildauer auf den beiden Reibwertniveaus. Bei einem Schmierfilmabriss würde man hingegen einen erhöhten Verschleiß erwarten. Auch Messungen mit Widerstandsmodul, mit dem der Widerstand zwischen Probe und Gegenkörper bestimmt werden kann, zeigten während der Sprünge keinerlei Auffälligkeiten. Ein Zusammenhang mit dem Erstarren der Stearinsäure kann nicht ausgeschlossen werden, obwohl der Schmelzpunkt mehr als  $10^{\circ}\text{C}$  unterhalb der Versuchstemperatur liegt und angenommen werden kann, dass die Temperatur im Schmierspalt durch Reibungspro-



**Abbildung 5.20:** Schwankender Reibwert auf ta-C-Schichten bei Schmierung mit Stearinsäure.

zesse zunimmt<sup>iv</sup>. Allerdings wurden die Reibwertsprünge bei Temperaturen von 100 °C und 120 °C nicht beobachtet (vgl. folgender Abschnitt). Für Elaidinsäure und Ölsäure lag der Reibwert im Bereich von 0,065 bis 0,075. Für Linolsäure lag der Reibwert bei etwa 0,07 und für Linolensäure bei 0,08. Zu Beginn der Messungen wurden Peaks im Reibwertverlauf beobachtet, die darauf hindeuten, dass sich Partikel aus der Schicht lösten und Schichtverschleiß einsetzte. Betrachtet man diese Peaks, so fällt auf, dass diese bei mehrfach ungesättigten Fettsäuren stärker ausgeprägt waren. Bei Stearin- und Elaidinsäure-Schmierung wurde nur jeweils ein einzelner Peak zu Beginn des Reibwertverlaufs beobachtet. Eine genaue Betrachtung des Verschleißverhaltens wird nach den TMZ-Versuchen dargestellt (vgl. Abbildung 5.26).

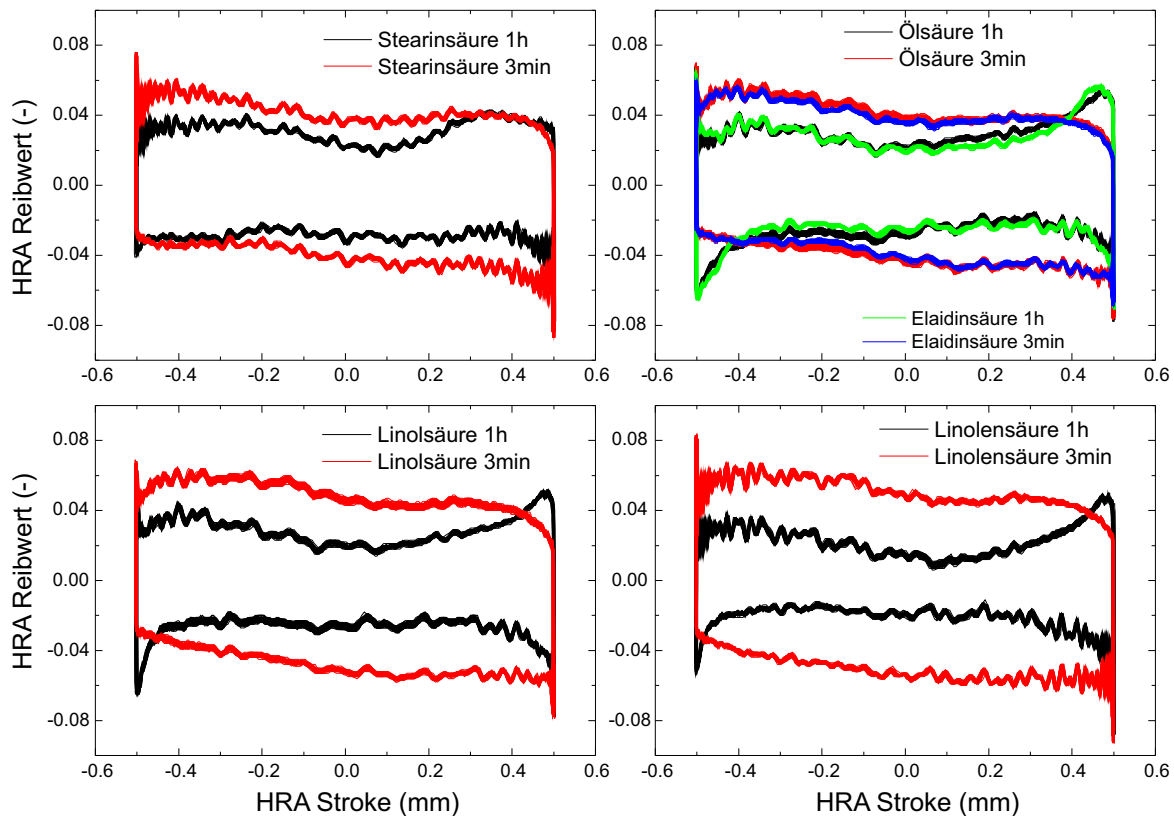
Zusätzlich wurde der effektive Reibwert für ausgewählte Sekunden aus den HRA-Daten ausgewertet und exemplarisch in Abbildung 5.21 dargestellt. Nach 3 min Laufzeit sah der Verlauf der HRA-Signale für alle Systeme ähnlich aus. Im Bereich der Mischreibung waren die Reibwerte für Linol- und Linolensäure zu diesem Zeitpunkt geringfügig höher. Nach 1 h waren die Reibwerte für Linolensäure im Bereich der Mischreibung am niedrigsten, was darauf zurückzuführen ist, dass Linolensäure die niedrigste Viskosität der untersuchten C18-Fettsäuren hatte (vgl. Abbildung A.2). Der zeitliche Verlauf war jedoch, mit Ausnahme der Messung mit Stearinsäure, ähnlich. Vermutlich blieb der Reibwert bei Stearinsäure-Schmierung beim Abbremsen der Oszillation niedriger, weil aufgrund der höheren Viskosität der Stearinsäure nicht der komplette Schmierstoff aus dem Schmierpalt gedrängt wird. Allerdings war die gemessene Viskosität der Elaidinsäure noch geringfügig höher, sodass der Effekt nicht allein über die Viskosität erklärt werden kann. Zu berücksichtigen ist auch, dass die Kontaktwinkel für Stearinsäure im Vergleich zur Elaidinsäure höher lagen, wodurch der sich ausbildende Schmierfilmmeniskus ein größeres Schmierstoffreservoir zur Verfügung stellen könnte. Die Unterschiede im HRA-Signal wären damit auf die Unterschiede in der Viskosität und der Benetzbarkeit zurückzuführen.

### Schmierung mit C18-Fettsäuren: Temperaturabhängigkeit

Ausgewählte Reibwertmessungen mit C18-Fettsäuren bei verschiedenen Temperaturen sind im Anhang A.3.2 in Abbildung A.16 dargestellt. Für Stearinsäure konnte bei 100 °C und 120 °C kein sprunghaftes Reibwertverhalten beobachtet werden. Die ab Temperaturen von 100 °C gemessenen Reibwerte lagen sehr nah beieinander. Für Öl-, Elaidin- und Linolensäure wurden bei einer Temperatur von 120 °C niedrigere Reibwerte gemessen als bei

<sup>iv</sup> Nach [59] kann die Temperaturerhöhung abgeschätzt werden und beträgt bei  $v = 0,1 \text{ m s}^{-1}$ ,  $E^* = 162 \text{ GPa}$ ,  $R_a = 0,05 \text{ µm}$  und  $\mu = 0,1$  etwa  $\Delta T = 32 \text{ K}$ .

### 5.3 Variation des Schmiermediums



**Abbildung 5.21:** HRA-Reibwerte für C18-Fettsäuren für je eine Sekunde nach 3 min und 1 h.

niedrigeren Temperaturen. Bei Linolsäure-Schmierung wurde hingegen bei 80 °C der niedrigste Reibwert gemessen. In Abbildung 5.22 ist für die untersuchten C18-Fettsäuren die Abhängigkeit des Verhältnisses von Effektiv- zu Spitzenreibwert aufgetragen.

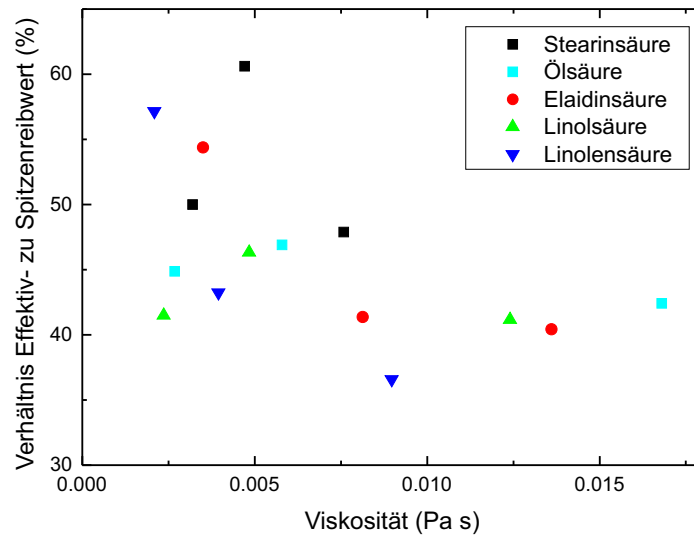
In der Auftragung ist, im Gegensatz zu den Untersuchungen mit Polyglykolen, keine Tendenz feststellbar. Allerdings war der betrachtete Viskositätsbereich der Fettsäuren deutlich geringer als bei den untersuchten mehrwertigen Alkoholen. Bei den Fettsäuren lag das Verhältnis von Effektiv- zu Spitzenreibwert zwischen und 40 % und 60% für Viskositäten von 0,003 Pa s bis 0,005 Pa s und für Viskositäten zwischen 0,005 Pa s bis 0,015 Pa s zwischen 35 % und 50 %. Für Elaidin- und Linolensäure zeigte sich mit steigender Viskosität eine Abnahme im Verhältnis von Effektiv- zu Spitzenreibwert. Für Öl- und Linolsäure wurden keine großen Änderungen im Verhältnis und Effektiv- und Spitzenreibwert beobachtet. Bei Stearinsäure zeigte sich keine Regelmäßigkeit.

#### Schmierung mit C18-Fettsäuren: Kraftabhängigkeit

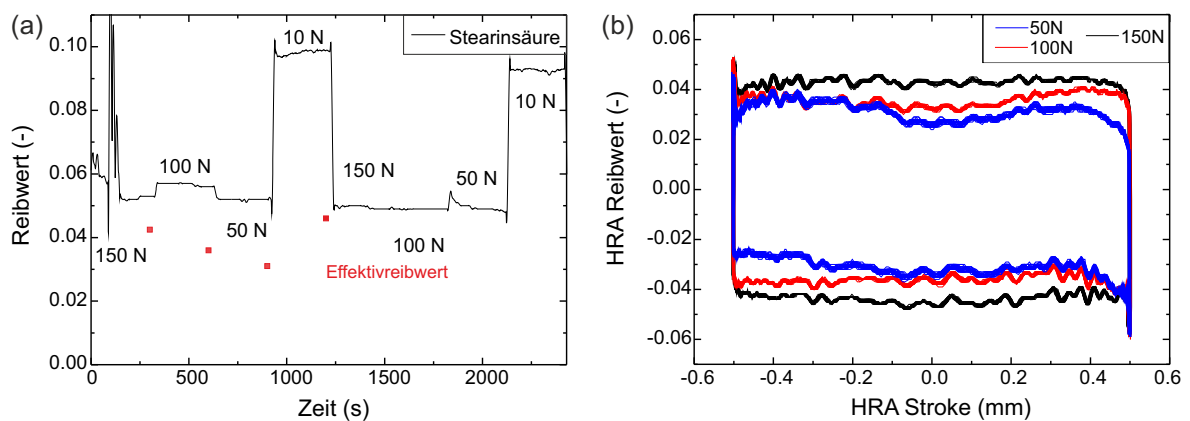
Für die Untersuchung der Kraftabhängigkeit des Reibwerts wurden Kraftstufenläufe mit Stearin- und Ölsäure durchgeführt<sup>v</sup>. Die Messungen wurden bei einer konstanten Temperatur von 80 °C vorgenommen. Die Messungen bei Stearinsäure-Schmierung sind in Abbildung 5.23 (a) und die Messungen bei Ölsäure-Schmierung sind in Abbildung 5.24 (a) dargestellt. Zusätzlich sind in den Abbildungen 5.23 (b) und 5.24 (b) die HRA-Signale einzelner Sekunden bei 150 N, 100 N und 50 N dargestellt. Das HRA-Signal zeigte für niedrige Kräfte keine sinnvollen Messwerte an, da die Rückstellkraft bei diesen Kräften zu niedrig war, sodass die Messergebnisse unbrauchbar waren. Der Reibwertverlauf in Abbildung 5.24 (a)

<sup>v</sup> Da in den Versuchen keine deutlichen tribologischen Unterschiede feststellbar waren, wurden die übrigen C18-Fettsäuren nicht untersucht.





**Abbildung 5.22:** Abhängigkeit des Verhältnisses von Effektiv- zu Spitzenreibwert von C18-Fettsäuren bei verschiedenen dynamischen Viskositäten (eingestellt durch eine Temperaturvariation).

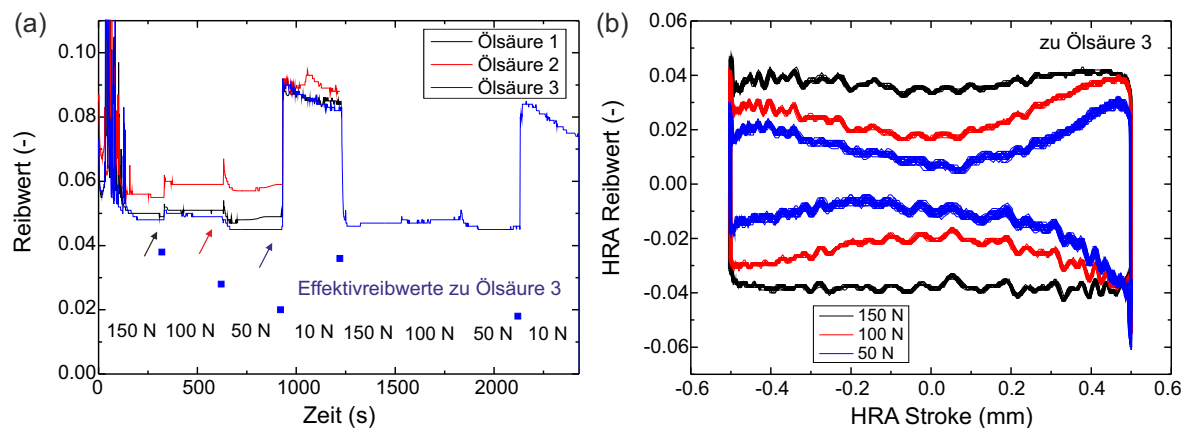


**Abbildung 5.23:** Kraftstufenlauf bei Stearinsäure-Schmierung bei 80 °C.

zeigt, dass die Reibwerte für die untersuchten Kräfte in der gleichen Größenordnung lagen. Allerdings sind die dargestellten Reibwerte Spitzenreibwerte, und der Verlauf der HRA-Signale zeigt deutliche Unterschiede für die untersuchten Kräfte. Für niedrigere Kräfte und damit Pressungen<sup>vi</sup> kam das System weit in den Bereich der Mischreibung, während sich der Reibwert bei hohen Kräften im Wesentlichen im Bereich der Grenzreibung befand. Dies ist auf eine Verschiebung der Stribeck-Kurve zu niedrigen Geschwindigkeiten für niedrige Kräfte zu erklären. Bei 150 N betrug der Effektivreibwert etwa 75 % des Spitzenreibwerts, bei 100 N nur 57 % und bei 50 N nur noch 44 %. Zusätzlich zeigte das HRA-Signal eine deutliche Asymmetrie in den Umkehrpunkten. Das vom SRV ausgegebene Signal stellt den Mittelwert der Beträge der beiden Maximalwerte pro Untersuchungsperiode dar. Deswegen waren die angegebenen Reibwerte für die verschiedenen Kräfte gleich groß, obwohl der HRA-Reibwert bei einem der Umkehrpunkte für niedrige Kräfte höher war und beim anderen genau umgekehrt.

<sup>vi</sup> Aufgrund des Einlaufs mit der höchsten Kraft wird davon ausgegangen, dass sich die Größe der Auflagefläche während der weiteren Kraftstufen kaum noch änderte.

### 5.3 Variation des Schmiermediums



**Abbildung 5.24:** Kraftstufenlauf bei Ölsäure-Schmierung bei 80 °C.

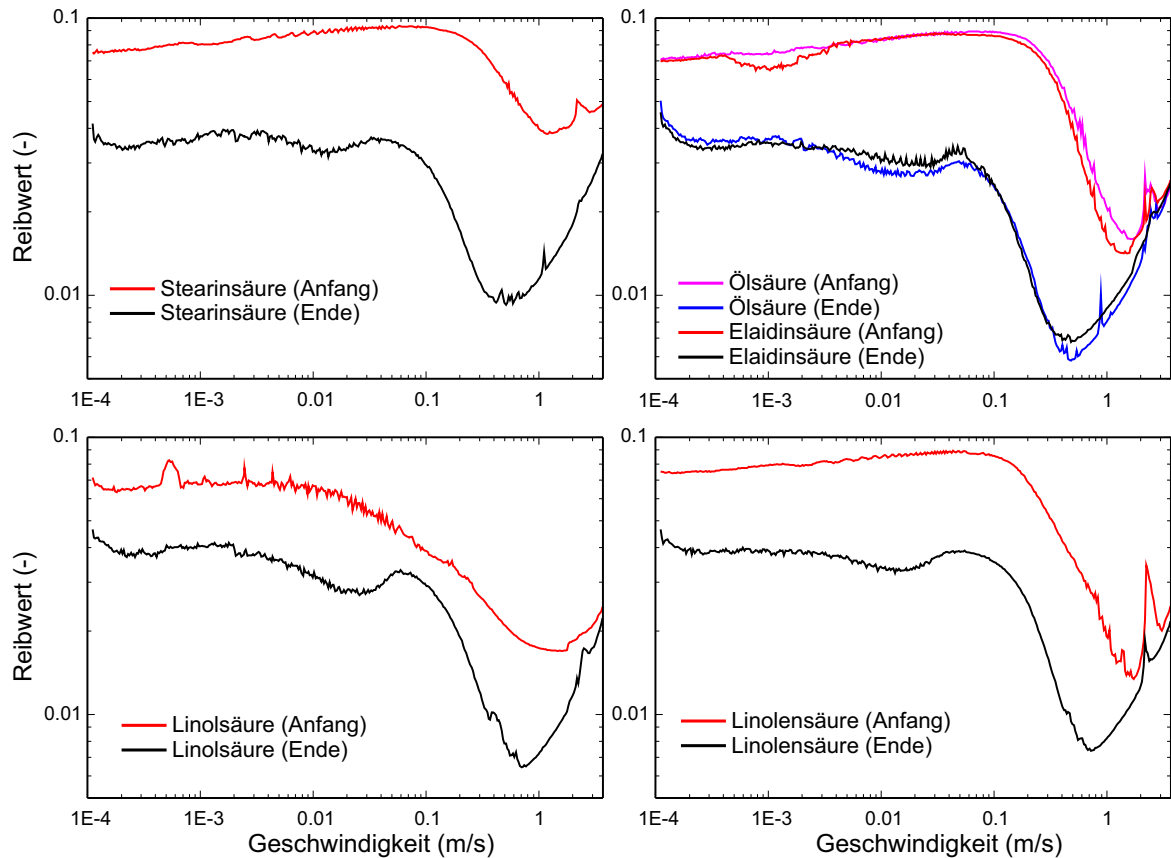
#### Schmierung mit C18-Fettsäuren: Geschwindigkeitsabhängigkeit

Abbildung 5.25 zeigt die Geschwindigkeitsabhängigkeit sowie die Entwicklung der Stribeck-Kurven bei Verwendung verschiedener C18-Fettsäuren. Die Temperatur betrug 80 °C und die Kraft 10 N. Es wurden 20 Kurven aufgezeichnet, wobei jeweils die dritte und die zwanzigste Kurve dargestellt sind. Im Gegensatz zu den Messungen mit Alkoholen fällt die deutliche Reduzierung der Grenzreibung über die Messzeit auf. Während der Reibwert für die verwendeten Alkohole relativ konstant blieb, sank er für die C18-Fettsäuren von etwa 0,07 bis 0,08 auf 0,04 ab. Das Niveau der Reibwerte in der Grenzreibung war für alle ungesättigten Fettsäuren ähnlich.

Das Absinken der Reibwerte wurde in SRV-Versuchen bei 50 N nicht beobachtet. Es kann jedoch durch die Abhängigkeit des Superlubricity-Effekts von der Pressung erklärt werden. Für Ölsäure mit einem Druck-Viskositätskoeffizienten von  $16 \text{ GPa}^{-1}$  (bei 26 °C) beträgt, nach Li et al. [158], die maximale Pressung bei der Superlubricity noch beobachtet werden kann, in etwa 80 MPa. Basierend auf dem Gegenkörperverschleiß betrug die Pressung bei Schmierung mit C18-Fettsäuren in den SRV-Versuchen bei 50 N etwa 177 MPa bis 276 MPa (Stearinsäure: 276 MPa, Elaidinsäure: 193 MPa, Ölsäure: 177 MPa, Linolsäure: 183 MPa, Linolensäure: 227 MPa) und in TMZ-Versuchen bei 10 N 20 MPa bis 34 MPa (Stearinsäure: 34 MPa, Elaidinsäure: 28 MPa, Ölsäure: 24 MPa, Linolsäure: 30 MPa, Linolensäure: 20 MPa). Somit war die finale Pressung in den TMZ-Versuchen in einem Bereich, in dem Superlubricity laut Literatur zu erwarten wäre. Dies kann auch die niedrigeren Reibwerte bei 50 N nach dem Kraftstufenlauf im Vergleich zur einfachen Messung bei 50 N erklären, da die Verschleißkalotte nach dem 200 N-Einlauf deutlich größer war und die Pressung damit geringer.

Im Bereich der Mischreibung und Hydrodynamik waren die Reibwerte für die ungesättigten Fettsäuren niedriger, sowohl zu Beginn der Messungen als auch bei den letzten Messungen. Das Minimum der Reibwertkurve lag für Stearin-, Öl- und Elaidinsäure bei etwa  $1,5 \text{ m s}^{-1}$  und verschob sich im Laufe der Messung zu niedrigeren Geschwindigkeiten ( $0,5 \text{ m s}^{-1}$  bis  $0,6 \text{ m s}^{-1}$ ). Für Linol- und Linolensäure lag das Reibwertminimum am Ende zwischen  $0,7 \text{ m s}^{-1}$  und  $0,8 \text{ m s}^{-1}$ . Im Bereich des Übergangs von der Grenz- zur Mischreibung wurde eine Schulter in der Stribeck-Kurve beobachtet, die für die ungesättigten Fettsäuren prägnanter zu sein schien. Eventuell kann der Anstieg der Grenzreibung mit steigender Geschwindigkeit mit der Ausbildung von Self-Assembled-Monolayers (SAM) erklärt werden, was in Campen et al. [147] mit Fettsäuren auf Stahl untersucht wurde. Allerdings wurde dort die Beobachtung des steigenden Reibwerts bei steigender Geschwindigkeit nur mit Stearin- und Elaidinsäure gemacht, was wiederum mit der Bildung von





**Abbildung 5.25:** Entwicklung der Stribeck-Kurven für Ölsäure und Stearinsäure (10 N, 80 °C). Dargestellt ist die dritte und die zwanzigste Kurve.

dicht gepackten monomolekularen Schichten auf der Oberfläche erklärt wird, was für gewinkelte Moleküle wie z.B. Ölsäure nicht möglich ist. Es kann jedoch nicht ausgeschlossen werden, dass auch gesättigte Fettsäuren in den ungesättigten Fettsäuren enthalten sind, da keine 100 % reinen Chemikalien verwendet wurden. Allerdings erklärt dies nicht die stärkere Ausprägung bei Schmierung mit ungesättigten Fettsäuren.

#### Schmierung mit C18-Fettsäuren: Verschleißverhalten

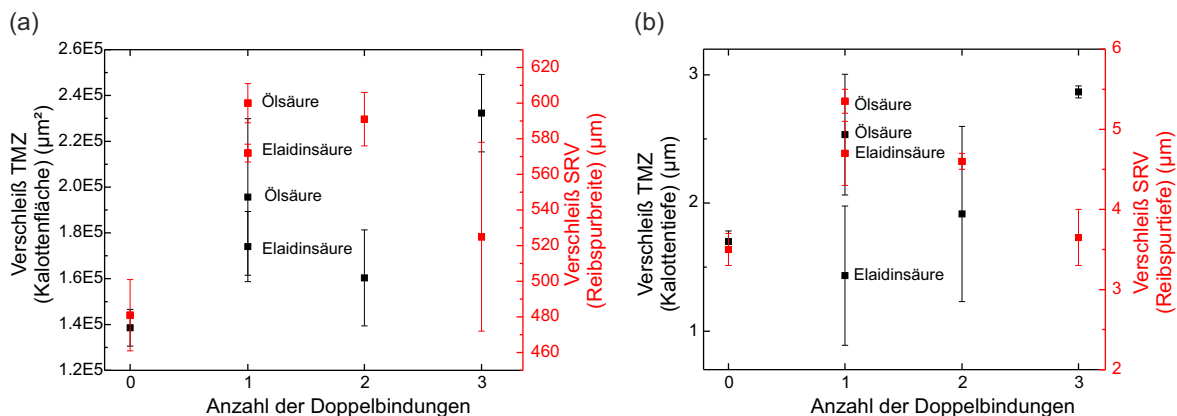
Um das Verschleißverhalten der Fettsäuren zu vergleichen, wurden die resultierenden Kalotten (TMZ) und Reibspuren (SRV) vermessen und ausgewählte Verschleißkenngrößen über die Anzahl der Doppelbindungen aufgetragen (Abbildung 5.26). Als Maß für den Verschleiß in SRV-Versuchen wurden die Breite und die Tiefe der Reibspuren ausgewertet (Auflicht- und Konfokalmikroskopie)<sup>vii</sup>. Für den Vergleich des Verschleißes mit dem Verhalten in TMZ-Versuchen, wurden die Fläche und die Tiefe der resultierenden Kalotten ausgewertet. Die Auswertung zeigt, dass für Stearinsäure der geringste Verschleiß, sowohl im SRV- als auch im TMZ-Versuch, beobachtet wurde. Für die übrigen Systeme war keine Systematik zu erkennen, sodass auf Basis dieser Experimente kein direkter Zusammenhang zwischen der Anzahl der Doppelbindungen ( $n \neq 0$ ) und der Verschleißrate zu bestehen scheint. Allerdings scheint die trans-Konfiguration im Falle einer Doppelbindung (Elaidinsäure) zu etwas geringerem Verschleiß zu führen. Der höhere Verschleiß bei Schmierung mit ungesättigten Fettsäuren kann möglicherweise durch räumliche Effekte erklärt werden. In Loehle et al. [50–52] wurde auf Eisenoxid gezeigt, dass ungesättigte Alkylketten aufgrund

<sup>vii</sup> Der volumetrische Verschleiß konnte nicht ausgewertet werden.

### 5.3 Variation des Schmiermediums

der räumlichen Konfiguration eine organisierte Anordnung an der Oberfläche verhindern. Für ungesättigte Fettsäuren ist der adsorbierte Film weniger geordnet, wodurch ein höherer Verschleiß beobachtet wird. Im Anhang A.2 sind zum Vergleich Referenzversuche auf X155CrVMo12-1-Stahl (Abbildung A.3 und A.4), a-C:H (Abbildung A.5 und A.6) und Diamant (Abbildung A.7) dargestellt. Auf Stahl fällt deutlich das von Loehle et al. beschriebene Verhalten eines erhöhten Verschleißes für ungesättigte Fettsäuren auf. Zusätzlich fällt auf, dass der Verschleiß des Stahls auch bei Elaidinsäure-Schmierung deutlich geringer als bei Ölsäure-Schmierung ist. Die trans-Konfiguration ist scheinbar analog zur Stearinsäure räumlich vorteilhaft, da das Schmierstoffmolekül dadurch nicht so stark angewinkelt ist und sich somit vermutlich organisiert an der Oberfläche anordnen kann (vgl. Campen et al. [147]). Sowohl auf a-C:H also auch auf Diamant wurde der gleiche Zusammenhang beobachtet. Im Gegensatz dazu ist der auf ta-C beobachtete Zusammenhang des niedrigen Verschleißes bei Stearin- und Elaidinsäure weniger ausgeprägt.

Der höhere Verschleiß könnte auf die höhere Rauheit der ta-C-Schichten zurückzuführen sein, was auf den Beschichtungsprozess mittels Laser-Arc-Verfahren zurückzuführen ist, wodurch, trotz Filterung, einzelne Droplets abgeschieden wurden. Dies könnte die Ausbildung von dicht gepackten Monolayers erschweren und damit keinen effektiven Verschleißschutz bieten. Ein Versuch auf einer gebürsteten ta-C-Schicht zeigte, dass sich die ta-C-Schicht ähnlich wie Stahl verhielt und im Gegensatz zur Ölsäure-Schmierung quasi kein Verschleiß beobachtet wurde (Anhang A.3.2, Abbildung A.15 und A.14). Die eingebetteten Oxide auf der gebürsteten Probe scheinen bei Verwendung von Stearinsäure den Verschleiß deutlich zu reduzieren, weshalb für technische Anwendungen ein Bürstverfahren von Interesse sein könnte, um unter anderem die Wirkung von Reibungsveränderern nutzen zu können, die für metallische Oberflächen entwickelt wurden und um trotzdem die Vorteile von DLC-Schichten zu nutzen.



**Abbildung 5.26:** Verschleiß in TMZ- und SRV-Versuchen für C18-Fettsäuren, aufgetragen über die Anzahl der Doppelbindungen: (a) Kalottenfläche und Reibspurbreite, (b) Kalottentiefe und Reibspurtiefe.

---

5.3.3 Offene Fragen

---

Die bisher vorgestellten Messungen konnten zum Teil eine Abhängigkeit des Superlubricity-Effekts von der Pressung aufzeigen. Speziellen tribologischen Beobachtungen wird in den folgenden Abschnitten durch eine weitreichende Analytik nachgegangen.

Bei der Schmierung mit Ethylenglykol kommt es zu einem Sprung im Reibwert. Eine mögliche Ursache für diesen Effekt ist die Anlagerung von Schmierstofffragmenten bzw. die Bildung eines dritten Körpers auf der Schicht oder auf dem Gegenkörper. Um die Ursache für den Reibwertabfall näher zu untersuchen, werden deshalb ToF-SIMS und XPS-Messungen durchgeführt (Abschnitt 5.4.1 und 5.4.2).

Außerdem wird untersucht, ob die niedrige Reibung, insbesondere bei Schmierung mit mehrwertigen Alkoholen in einem direkten Zusammenhang mit einer Hydroxylierung der Oberfläche steht. Die entsprechenden ToF-SIMS-Messungen werden in Abschnitt 5.4.1 diskutiert.

Wenn sich in Folge der tribologischen Belastung an der Oberfläche funktionelle Gruppen anlagern, wäre es für technische Anwendungen von großem Interesse, diese Anlagerung bereits vor Versuchsbeginn auf der Oberfläche aufzubringen. In Abschnitt 5.4.3 wird deshalb untersucht, ob eine Schicht vorbehandelt werden kann, sodass das weitere tribologische Verhalten beeinflusst wird. Dazu werden die DLC-Schichten im Plasma vorbehandelt und der Einfluss untersucht.

Des Weiteren wird mittels Elektronenenergieverlustspektroskopie untersucht, ob es durch die tribologische Beanspruchung zu strukturellen Veränderungen in der  $sp^2/sp^3$ -Matrix der ta-C-Schichten kommt (Abschnitt 5.5.2), um auch die Unterschiede im Verschleißverhalten von Fettsäuren und mehrwertigen Alkoholen besser zu verstehen.

In Abschnitt 5.5.3 wird außerdem die Untersuchung der Struktur der Verschleißpartikel vorgestellt.

Der Einfluss der Schichthärte (Variation  $sp^2/sp^3$ -Gehalt) der ta-C-Ausgangsschicht auf das tribologische Verhalten wird in Abschnitt 5.5.4 untersucht.

## 5.4 Anlagerungen auf Oberflächen

### 5.4.1 Untersuchung von Terminierungen in SIMS und ToF-SIMS-Messungen

In ToF-SIMS-Messungen können Schmierstofffragmente in und neben der Reibspur nachgewiesen werden. Aufgrund der Verwendung von Schmierstoffen auf der Basis von Kohlenwasserstoffen ist ein Nachweis von Adsorbaten in der Reibspur schwierig, da in der Analyse u.a. die Anlagerung von Wasserstoff nachgewiesen werden soll, der in der Atmosphäre allgegenwärtig ist. Ein Nachweis ist jedoch möglich, wenn isotonenmarkierte Schmierstoffe verwendet werden. Im Rahmen der Arbeit wurden die in der Tabelle 5.1 dargestellten deuterierten Schmierstoffe verwendet.

**Tabelle 5.1:** Übersicht der verwendeten deuterierten Schmierstoffe und Strukturformeln.

Schmiermittel	Strukturformel
Ethylenglykol-d2	$  \begin{array}{c}  \text{OD} \quad \text{OD} \\    \quad   \\  \text{H} - \text{C} - \text{C} - \text{H} \\    \quad   \\  \text{H} \quad \text{H} \\  \text{OH} \quad \text{OH}  \end{array}  $
Ethylenglykol-d4	$  \begin{array}{c}  \text{D} - \text{C} - \text{C} - \text{D} \\    \quad   \\  \text{D} \quad \text{D}  \end{array}  $
Glycerol-d8	$  \begin{array}{c}  \text{OD} \quad \text{OD} \quad \text{OD} \\    \quad   \quad   \\  \text{D} - \text{C} - \text{C} - \text{C} - \text{D} \\    \quad   \quad   \\  \text{D} \quad \text{D} \quad \text{D}  \end{array}  $
Stearinsäure-d1	$\text{C}_{17}\text{H}_{35} - \text{COOD}$
Stearinsäure-d35	$\text{C}_{17}\text{D}_{35} - \text{COOH}$
Ölsäure-d1	$\text{C}_{17}\text{H}_{33} - \text{COOD}$
Ölsäure-d2	$  \begin{array}{c}  \text{D} \quad \text{D} \\    \quad   \\  \text{C}_8\text{H}_{17} - \text{C} = \text{C} - \text{C}_7\text{H}_{14} - \text{COOH}  \end{array}  $

Um nicht chemisorbierte Fragmente zu entfernen, fand vor der Analyse eine kontrollierte dreistufige Ultraschallentfettung in Cyclohexan, Aceton und Isopropanol statt. In Simic et al. [45] wurde gezeigt, dass eine Ultraschallreinigung in Heptan keinen signifikanten Einfluss auf die Quantität der adsorbierten Molekülfragmente von Alkoholen auf a-C:H-Schichten hatte. Auch der chemische Zustand oder die Oberflächeneigenschaften, wie die Oberflächenenergie, zeigten dort nach der Reinigung keine signifikanten Veränderungen. Auch hier wird deshalb angenommen, dass die nachgewiesenen Fragmente nicht durch die Reinigungsprozedur beeinflusst wurden.

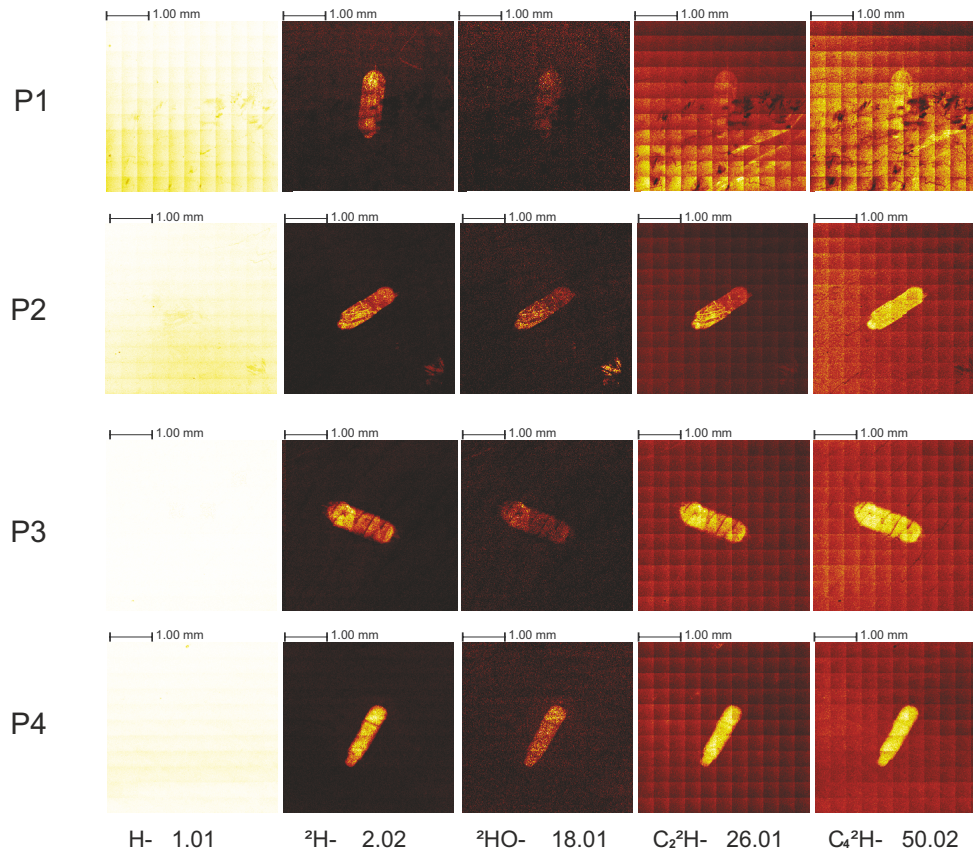
#### ToF-SIMS-Messung: Ethylenglykol-Schmierung

Im Rahmen der Arbeit wurden zwei verschiedene Deuterierungen von Ethylenglykol untersucht. In einem Fall war der Wasserstoff, der direkt am Kohlenstoff gebunden ist, deuteriert (d4) und im anderen Fall der Wasserstoff in den Hydroxylgruppen (d2). In beiden Fällen wurde eine ToF-SIMS-Messung vor und nach dem Abfall des Reibwerts durchgeführt (vgl. Abschnitt 5.3). Tabelle 5.2 zeigt eine Zusammenfassung der vier untersuchten Reibspuren (Nomenklatur) und die entsprechenden finalen Reibwerte.

**Tabelle 5.2:** Übersicht der in ToF-SIMS-Messungen untersuchten Reibspuren nach Schmierung mit deuteriertem Ethylenglykol.

Reibspur/ Kugel	Schmiermittel	Versuchsabbruch	Finaler Spitzenreibwert (Effektivreibwert)
P1/K1	Ethylenglykol-d2	Nach Reibwertabfall (200 min)	0,021 (0,008)
P2/K2	Ethylenglykol-d2	Vor Reibwertabfall (53 min)	0,088 (0,034)
P3/K3	Ethylenglykol-d4	Nach Reibwertabfall (90 min)	0,021 (0,008)
P4/K4	Ethylenglykol-d4	Vor Reibwertabfall (26 min)	0,078 (0,030)

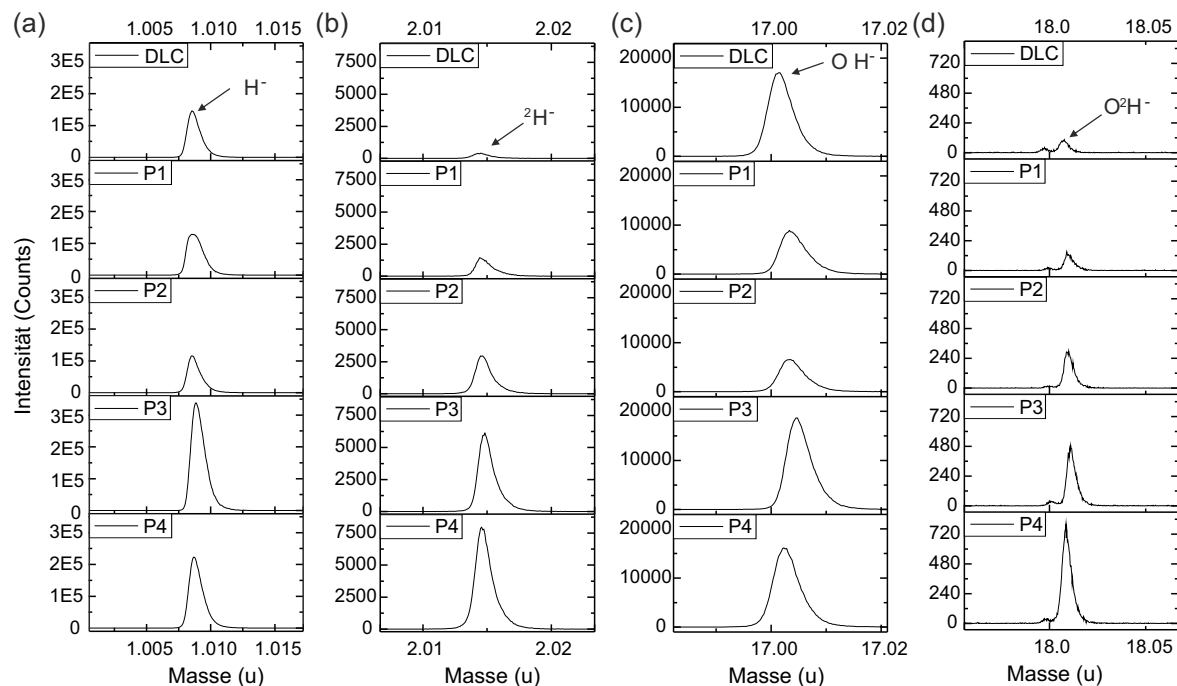
Die lateralen Intensitätsverteilungen des ToF-SIMS-Mappings sind für ausgewählte charakteristische Fragmente in Abbildung 5.27 dargestellt. Sowohl vor als auch nach dem Abfall des Reibwerts, wurde Deuterium als Atomion und als Molekulation in Verbindung mit Sauerstoff und Kohlenstoff sicher in der Reibspur detektiert, was an dem Kontrast im Bereich der Reibspur zu erkennen ist. Die hellen Bereiche zeigen den Nachweis des jeweiligen Ele-

**Abbildung 5.27:** Laterale Intensitätsverteilung ausgewählter Molekulationen auf Basis der ToF-SIMS-Mappings nach SRV-Versuch bei Ethylenglykol-Schmierung: P1 und P2 mit Ethylenglykol-d2 und P3 und P4 mit Ethylenglykol-d4.

ments. Des Weiteren wurde in den Reibspuren, die mit P3 und P4 gekennzeichnet sind, mehr Deuterium nachgewiesen als in den Spuren P1 und P2. Dies ist auf die Verwendung des höher deuterierten Ethylenglykols-d4 zurückzuführen. Zusätzlich konnte jedoch gezeigt werden, dass in den Reibspuren, die vor dem Reibwertabfall analysiert wurden (P2 und P4), mehr Deuterium nachgewiesen wurde als in den Reibspuren, die erst nach dem

## 5.4 Anlagerungen auf Oberflächen

Reibwertabfall unterbrochen wurden (P1 und P3), da die Intensitäten in den Massenspektren in den entsprechenden Reibspuren höher waren (Abbildung 5.28). Das Gleiche galt für den Nachweis des deuterierten Hydroxyls (OD).

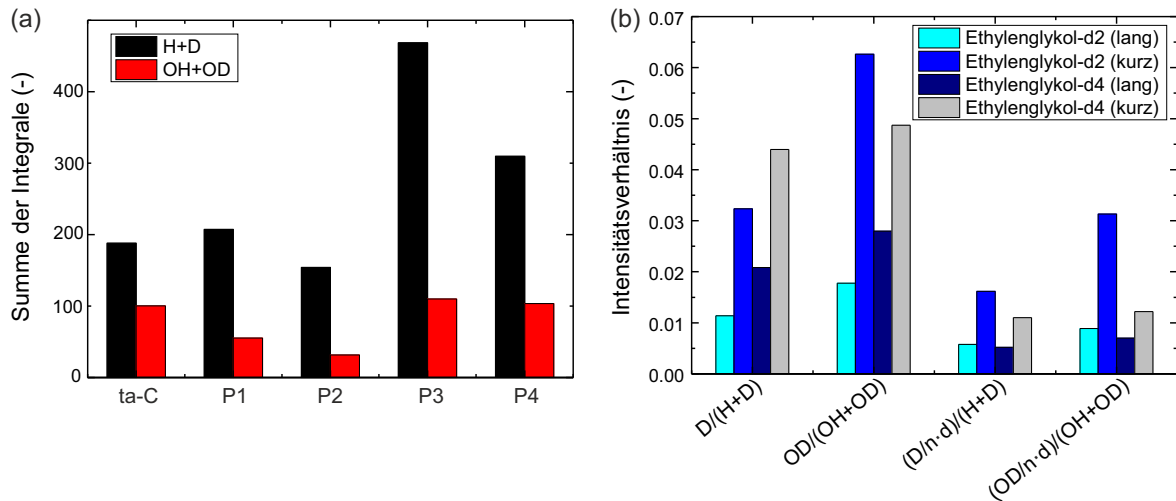


**Abbildung 5.28:** Ausschnitte aus dem mittels ToF-SIMS gemessenen Massenspektren für (a) Wasserstoff, (b) Deuterium, (c) Hydroxyl (OH), (d) Hydroxyl (OD).

Aus dem Schmierstoff lagerte sich also vor dem Abfall des Reibwerts mehr Deuterium und OD in der Reibspur an als nach dem Reibwertabfall. Zusätzlich wurden die Intensitäten von Wasserstoff und Hydroxyl in der Reibspur untersucht. Hierbei fiel ein genau gegenteiliger Zusammenhang auf. In den Reibspuren P1 und P3 wurde mehr Wasserstoff und Hydroxyl nachgewiesen als in den zuvor gestoppten Versuchen. Es wurde auch ein ungelaufener Bereich der ta-C-Schicht analysiert. Die Signale von Deuterium und OD waren, im Vergleich zu den Signalen in den Reibspuren, gering. Allerdings war das Signal von Wasserstoff und Hydroxyl im ungelaufenen Bereich höher als in den Reibspuren P1, P2 und P4. Nur in Reibspur P3 waren diese Signale höher. Es ist möglich, dass in den längeren Versuchen zwar eine verstärkte Anlagerung von deuterierten Schmierstofffragmenten stattfand, es aber durch die Luftfeuchtigkeit zu einem Austausch von Protonen und Deuterium kam, sodass in längeren Versuchen mehr Hydroxyl nachgewiesen werden konnte, aber weniger deuterierte Schmierstofffragmente. Demnach muss die Summe von Wasserstoff und Deuterium und von OH und OD betrachtet werden (Abbildung 5.29 (a)). Dafür wurden die jeweiligen Peaks im Massenspektrum integriert und summiert. Die Intensitäten von H und D und OH und OD waren in der Summe für die d4-Variante höher. Insbesondere war mehr H+D nach dem Reibwertabfall nachweisbar als vor dem Abfall und auch mehr als auf der ungelaufenen Schicht. Hingegen war die Summe der Intensitätsintegrale des Hydroxyls für die d4-Varianten annähernd gleich hoch, wie auf der ungelaufenen Schicht.

Zusätzlich wurde das Intensitätsverhältnis verschiedener nachgewiesener Ionen in Abbildung 5.29 (b) dargestellt. Außerdem wurden die Verhältnisse durch die Anzahl der Deuterium-Atome in den Schmierstoffmolekülen geteilt. Auch diese Auftragung zeigt deutlich, dass in den kürzer gelaufenen Reibspuren das Verhältnis von  $D/(H+D)$  und  $OD/(OH+OD)$  höher war und somit vor dem Reibwertabfall, im Verhältnis, mehr deuterierte Fragmente nachgewiesen werden konnten. Außerdem fiel auf, dass nach dieser



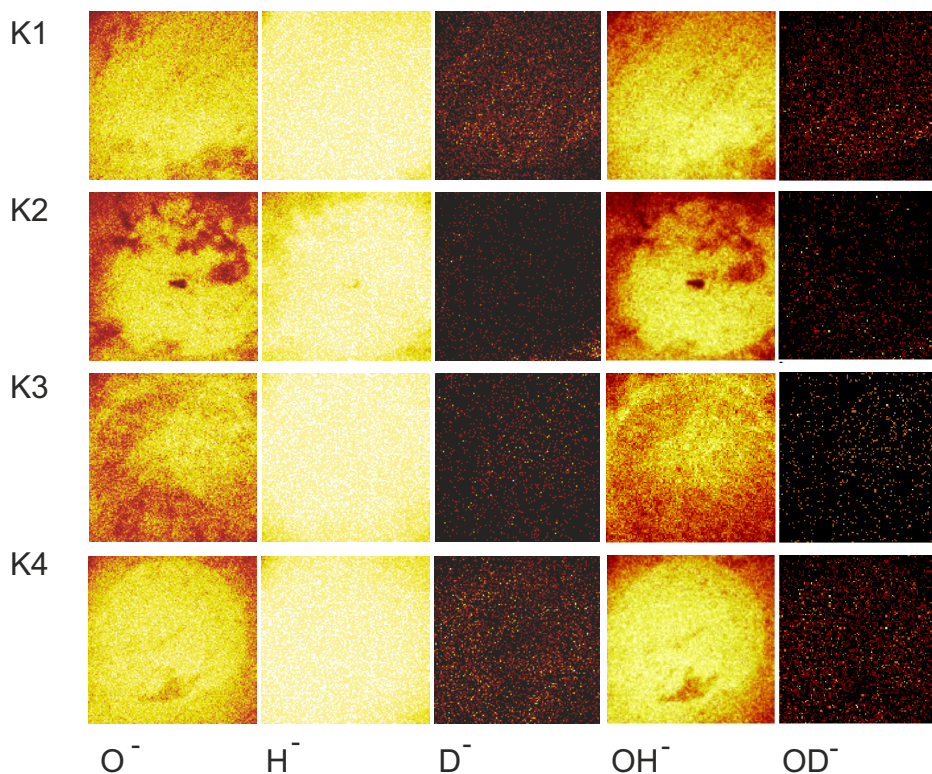


**Abbildung 5.29:** Ausgewertete Massenspektren der ToF-SIMS-Messungen: (a) Summe der integrierten Intensitäten von Wasserstoff und Deuterium sowie Hydroxyl und deuteriertem Hydroxyl für die Reibspuren P1 bis P4 und eine ungelaufene ta-C-Schicht, (b) Intensitätsverhältnis verschiedener nachgewiesener Ionen in den mit deuteriertem Ethylenglykol gelaufenen Reibspuren.

Normierung in den beiden lang gelaufenen Reibspuren, in denen final der gleiche Reibwert gemessen wurde, auch die Intensitätsverhältnisse gleich waren. Somit kann darauf geschlossen werden, dass sich im Zuge der tribologischen Beanspruchung Wasserstoff (bzw. hier Deuterium) mit einer sehr ähnlichen Affinität aus der Hydroxylgruppe an der Oberfläche anlagert wie der Wasserstoff, der direkt mit dem Kohlenstoff im Schmierstoffmolekül gebunden war. Das angepasste Intensitätsverhältnis war am höchsten für Reibspur P2, in der auch der höchste Reibwert gemessen wurde. Allein auf Basis der Anlagerung von Deuterium oder OD-Hydroxyl, die auf Anlagerungen aus dem Schmierstoff zurückzuführen sind, kann der Reibwertabfall nicht erklärt werden. Neben der Auswertung dieser ausgewählten Schmierstoffgruppen wurden noch  $C_2D$ -,  $C_4D$ - und  $CH$ -Anlagerungen untersucht. Auch diese Anlagerungen zeigten keine Korrelation zu den zwei Reibwertniveaus. Einige weitere nachgewiesene Elemente sind in Anhang A.4.1 in Abbildung A.19 dargestellt.

Auch auf den Gegenkörpern wurde die laterale Intensitätsverteilung verschiedener Molekülonen in ToF-SIMS-Messungen analysiert. Abbildung 5.30 zeigt einige der nachgewiesenen Adsorbate auf den Oberflächen. Anders als in den Reibspuren wurde auf der gelaufenen Fläche der Kugel zwar deutlich Wasserstoff und Sauerstoff nachgewiesen, allerdings wurde Deuterium nicht eindeutig detektiert. Dies könnte bedeuten, dass aus dem Schmierstoff keine Gruppen auf den Gegenkörpern chemisorbiert werden oder die Anlagerung durch den starken Verschleiß durchgängig abgetragen wird. Die Anlagerungen von Wasserstoff und Sauerstoff waren vermutlich auf die Lagerung bei Umgebungsbedingungen zurückzuführen, wodurch es zur Ausbildung eines Wasserfilms an der Oberfläche kam, was zur Oxidation des Stahls beitrug. Neben den dargestellten Ionen wurde im Laufbereich auch eine höhere Intensität von  $FeO_2^-$  nachgewiesen. Möglicherweise zeigt die tribologisch belastete Stelle eine höhere Adhäsion, wodurch die Oxidationsreaktion beschleunigt wird. In Wu et al. [161] werden ebenfalls ToF-SIMS-Messungen auf Stahl-Kugeln nach einen tribologischen Versuch auf DLC (nicht näher bezeichnet) vorgestellt. Dabei wurde isotonenmarkiertes Wasser als Schmiermittel verwendet. Wurde der Wasserstoff im Wasser durch Deuterium ersetzt, wurde auch dort festgestellt, dass Deuterium oder OD-Gruppen nur in sehr geringer Konzentration auf dem Stahl detektiert werden konnten. Wurde hinge-

## 5.4 Anlagerungen auf Oberflächen



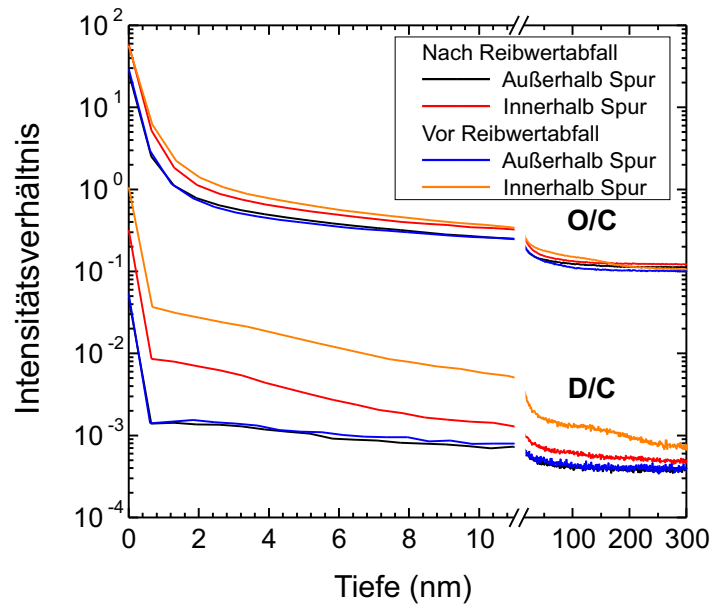
**Abbildung 5.30:** Laterale Intensitätsverteilung ausgewählter Moleklionen auf Basis von ToF-SIMS-Messungen auf den gelaufenen Gegenkörpern nach Schmierung mit deuteriertem Ethylenglykol (Ausschnitte haben eine Größe von  $500\text{ }\mu\text{m} \times 500\text{ }\mu\text{m}$ ).

gen der Sauerstoff isotonenmarkiert, war die Anlagerung aus dem Schmiermittel deutlich nachweisbar. Deshalb kann davon ausgegangen werden, dass an der Oberfläche der Stahlkugel ein Austausch von Deuterium und Wasserstoff stattfindet, sodass kein Nachweis des Deuteriums oder des deuterierten Hydroxyl möglich war.

### SIMS-Messung: Ethylenglykol-Schmierung

Nach Schmierung mit Ethylenglykol-d2 wurden außerdem tiefen aufgelöste SIMS-Sputterprofile in Reibspuren vor und nach dem Reibwertabfall aufgenommen. Zum Vergleich wurde je ein SIMS-Profil neben den Reibspuren aufgenommen. In Abbildung 5.31 sind die Intensitätsverhältnisse der SIMS-Messungen von Deuterium zu Kohlenstoff und Sauerstoff zu Kohlenstoff dargestellt. Es wurde dazu das  $^{13}\text{C}$ -Signal als Referenz gewählt, da das  $^{12}\text{C}$ -Signal so hoch war, dass der Detektor in die Sättigung kam. Vergleicht man die Verhältnisse, so ergibt sich, dass im Vergleich zu den Messungen außerhalb der Reibspur, die Verhältnisse D/C und O/C höher waren. Außerhalb der beiden Spuren waren die Intensitätsverhältnisse für D/C und O/C ähnlich. In Analogie zu den ToF-SIMS-Messungen wurde vor dem Reibwertabfall mehr Deuterium und Sauerstoff in der Spur nachgewiesen als nach dem Abfall. Auch dies könnte auf einen Austausch von Deuterium und Wasserstoff hindeuten, der auf die längere Versuchsdauer und damit länger zugeführte Wärme, zurückzuführen sein könnte. Die Intensitätsverhältnisse sanken zu Beginn in allen Fällen stark ab, da im Wesentlichen Anlagerungen auf der Oberfläche nachgewiesen wurden. Aber auch in einer Tiefe von 200 nm waren die Intensitätsverhältnisse in den Reibspuren höher als außerhalb, sodass davon ausgegangen werden kann, dass der Wasserstoff zum Teil auch in die Schicht diffundierte. Zwar waren die Verhältnisse insgesamt sehr gering, aber eine Implantation von Wasserstoff könnte auch eine Härtereduzierung verursachen, wobei dies in Abschnitt



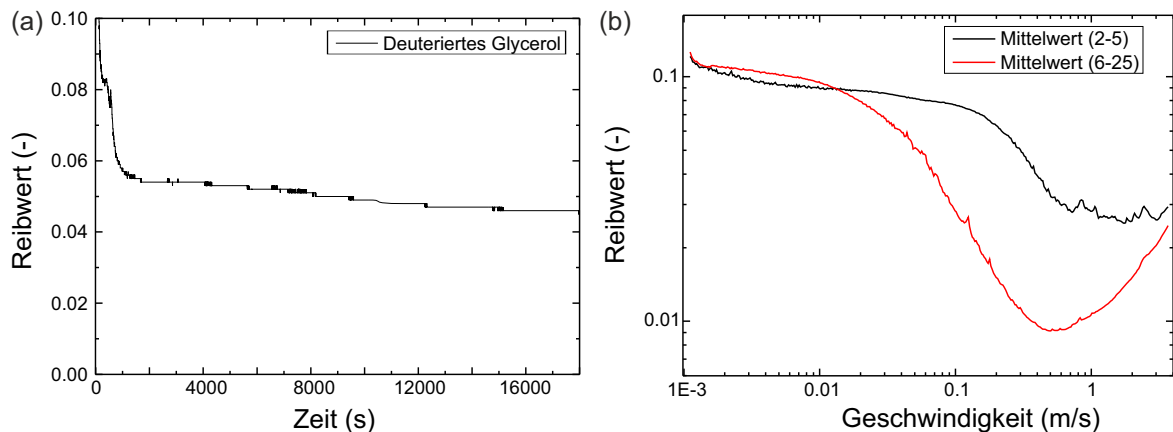


**Abbildung 5.31:** SIMS-Profile innerhalb und außerhalb der Reibspuren nach Schmierung mit Ethylenglykol-d<sub>2</sub>, Intensitätsverhältnis von Deuterium zu Kohlenstoff sowie von Sauerstoff zu Kohlenstoff (<sup>13</sup>C).

5.3.1 mittels Nanoindentation nicht nachgewiesen werden konnte (vgl. Abbildung 5.12). Außerdem ist es unwahrscheinlich, dass bereits in die Schicht diffundierter Wasserstoff im Laufe der Messung wieder entfernt werden konnte, das Intensitätsverhältnis hier aber für die Messung nach der langen Versuchsdauer niedriger war.

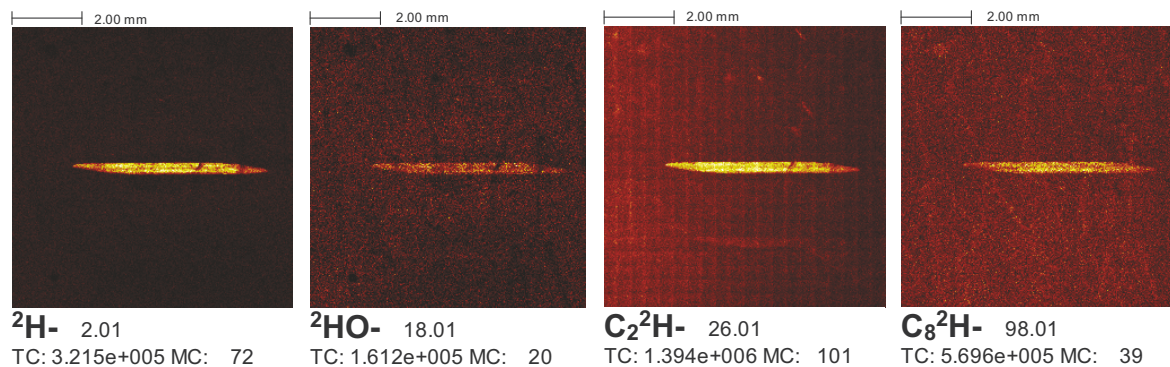
#### ToF-SIMS-Messung: Glycerol-Schmierung

Auch eine mit Glycerol-d<sub>8</sub> geschmierte SRV-Reibspur und ein TMZ-Prüfkörper wurden in ToF-SIMS-Analysen untersucht. Dadurch sollte der Zusammenhang einer Hydroxylierung mit dem unterschiedlichen tribologischen Verhalten in SRV- und TMZ-Messungen untersucht werden. Der Reibwertverlauf von deuteriertem Glycerol im SRV 5 mit einem liegenden Zylinder ist in Abbildung 5.32 (a) dargestellt. Vergleichsmessungen von Glycerol und Glycerol-d<sub>8</sub> zeigten die gleichen Reibwertverläufe. Es kann also davon ausgegangen werden, dass die wirkenden Mechanismen dieselben sind. Das Ergebnis des ToF-SIMS-



**Abbildung 5.32:** Reibwertmessungen mit Glycerol-d<sub>8</sub> bei 100 °C: (a) SRV5-Messung mit liegendem Zylinder (200 N), (b) TMZ-Messung (20 N, 9,4 N pro Plättchen).

## 5.4 Anlagerungen auf Oberflächen



**Abbildung 5.33:** ToF-SIMS-Mappings von einer Reibspur nach einer SRV-Messung mit deuteriertem Glycerol. MC: Maximum counts in one pixel, TC: Total counts in the entire image.

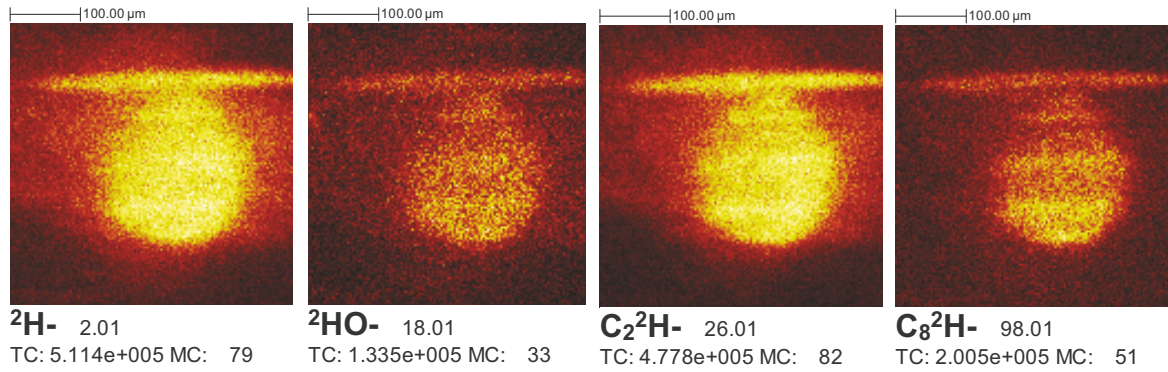
Mappings im Bereich der SRV-Reibspur ist in Abbildung 5.33 dargestellt. Im Bereich der Reibspur war eine deutliche Terminierung nachweisbar. Neben Deuterium und Deuterium in Verbindung mit Sauerstoff wurden auch Verbindungen von Deuterium mit Kohlenstoff an der Oberfläche detektiert (weitere ToF-SIMS-Mappings sind in Anhang A.4.1, Abbildung A.22 dargestellt).

Aufgrund der vorangegangenen Ultraschallentfettung ist davon auszugehen, dass die Fragmente an der Oberfläche chemisorbiert waren, also eine starke Adsorption der Moleküle vorlag.

Der Reibwertverlauf bei Glycerol-d8-Schmierung in der TMZ ist in Abbildung 5.32 (b) dargestellt. Zum einen sind die ersten fünf Messungen gemittelt dargestellt (Einlauf) sowie gemittelt die resultierende Stribeck-Kurve für 20 weitere Messungen. Im Vergleich zu den SRV-Messungen traten deutlich höhere Reibwerte auf. Bei der TMZ-Messung liegt der Reibwert im Bereich der Grenzreibung im Bereich von 0,1 und ist damit an der Grenze zum Ultra-Low Friction Bereich. Bei der SRV-Messung lag der Reibwert am Versuchsende hingegen bei 0,05 und war damit deutlich geringer (vgl. Abschnitt 5.3.1). Das zugehörige ToF-SIMS-Mapping der TMZ-Reibkalotte ist in Abbildung 5.34 (b) dargestellt. Trotz der Unterschiede im Reibwertverlauf wurden in den ToF-SIMS-Messungen die gleichen Molekülfragmente nachgewiesen (weitere ToF-SIMS-Mappings sind in Anhang A.4.1, Abbildung A.23 dargestellt).

Bei genauer Betrachtung der ToF-SIMS-Mappings auf den TMZ-Prüfkörpern fiel auf, dass es einen zentralen Bereich gab, in dem die Anlagerung der Fragmente besonders stark war. Außerdem wurde eine hohe Konzentration in einer Riefe oberhalb des zentralen Bereichs beobachtet. Zusätzlich gab es einen Bereich, in dem eine leicht erhöhte Konzentration der Anlagerungen beobachtet wurde, der den zentralen Bereich sowie die Riefe umfasste. Die Hauptkontaktfläche zwischen der ta-C-Schicht und der Kugel lag im zentralen Bereich. Aufgrund der Rotationsbewegung wird der Bereich der leicht erhöhten Konzentration durch die Scherung der Schicht hervorgerufen, die ebenfalls eine Einglättung der Schicht bewirkt (vgl. Abbildung 5.57). Bei der SRV-Messung wurde ein liegender Zylinder verwendet und eine Kraft von 200 N, während bei der TMZ-Messung mit einer Kugel (30 mm Durchmesser) gemessen wurde. Dabei wurde eine Kraft von 20 N aufgebracht, wobei die tatsächlich auf ein Plättchen wirkende Kraft, aufgrund der geometrischen Anordnung, 9,4 N betrug (vgl. Abschnitt 3.3.2). Die sich daraus ergebenden initialen Hertzschen Pressungen und die auf Basis der Reibkalotte bzw. Reibspur berechneten finalen Pressungen sind in Tabelle 5.3 zusammengefasst.

Die wirkende Pressung war zu Beginn des Versuchs für den TMZ-Versuch um etwa 34 % höher als im SRV-Versuch, betrug aber am Ende des Versuchs nur noch etwa 46 % der finalen Pressung des SRV-Versuchs. Die Analyse in Abschnitt 5.3.1 hat bereits gezeigt, dass



**Abbildung 5.34:** ToF-SIMS-Mappings auf einem ta-C beschichteten TMZ-Prüfkörper nach Reibversuch mit deuteriertem Glycerol. MC: Maximum counts in one pixel, TC: Total counts in the entire image.

**Tabelle 5.3:** Übersicht der geschätzten Pressungen zu Beginn und am Ende der SRV- und TMZ-Messung.

Gerät	Kraft	Hertzsche Pressung ( $p_i$ )	Pressung Ende ( $p_f$ )
SRV 5	200 N	931 MPa	263 MPa
TMZ	20 N	1250 MPa	121 MPa

generell die Reibwerte bei Schmierung mit mehrwertigen Alkoholen in TMZ-Versuchen höher waren als in SRV-Versuchen, wobei die dort verwendeten Kräfte in der TMZ geringer waren, sodass auch die initiale Pressung geringer war. Insgesamt kann der Unterschied im Reibwertniveau bei Schmierung mit Glycerol nicht durch Unterschiede in der Pressung erklärt werden. Als weitere Erklärungsmöglichkeit kann die unterschiedliche Rauigkeit in Betracht gezogen werden. Die hier verwendeten TMZ-Prüfkörper wurden nach dem Beschichtungsprozess nicht nachbearbeitet, während die SRV-Prüfkörper nachträglich geläpft wurden, um eine niedrigere Rauigkeit zu erhalten. Ein Vergleichsversuch auf einer nicht nachbehandelten SRV-Probe zeigte jedoch, dass Unterschiede im Reibwert in dieser Größenordnung nicht auf Rauheitsunterschiede zurückzuführen waren. Allerdings war der Einlauf auf den nicht geglätteten Proben länger, da zu Beginn ein Einglätten stattfindet. Die Messungen zeigen die Komplexität der Tribologie von DLC-Schichten.

In der Literatur wird bereits auf das widersprüchliche tribologische Verhalten und die Schwierigkeit der isolierten Betrachtung einzelner Einflussfaktoren wie Schichtstruktur, Betriebsparameter und Umwelteinflüsse in Experimenten hingewiesen [54], weshalb das hier beobachtete widersprüchliche tribologische Verhalten nicht abschließend aufgeklärt werden kann. Allerdings konnte gezeigt werden, dass die hier beobachteten Unterschiede im tribologischen Verhalten nicht allein auf Basis unterschiedlicher Pressungen erklärt werden kann. Da die nachgewiesenen Schmierstofffragmente für beide Reibversuche gleich waren, können auch diese nicht die Ursache für unterschiedliche Reibwertniveaus in SRV- und TMZ-Messungen sein.

#### ToF-SIMS-Messung: Schweif nach Ethylenglykol- und Glycerol-Schmierung

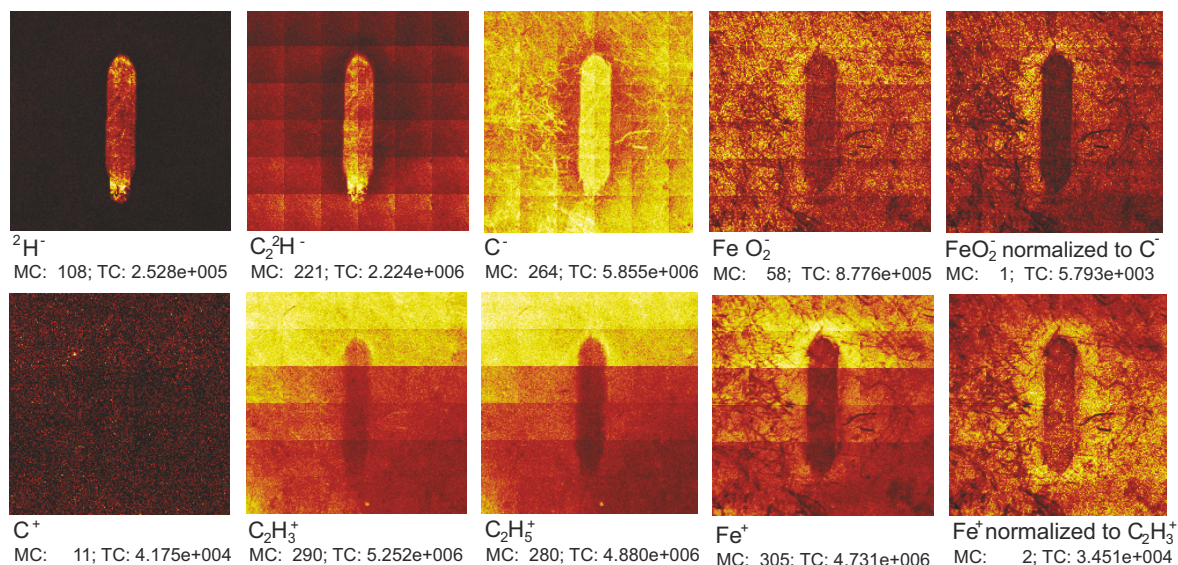
In Abschnitt 5.3.1 wurde gezeigt, dass sich rund um die Reibspur ein Schweif ausbildete, der ebenfalls in ToF-SIMS-Messungen analysiert wurde. Abbildung 5.35 zeigt die ToF-SIMS-Mappings verschiedener positiver und negativer Sekundärionen rund um die Reib-



## 5.4 Anlagerungen auf Oberflächen

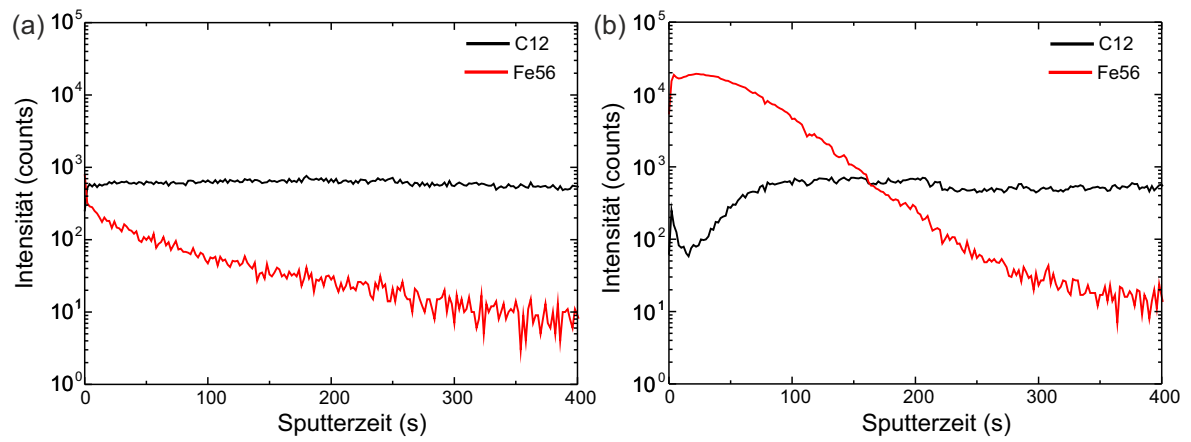
spur. Der bereits in Abbildung 5.8 (a) gezeigte Schweiß ließ sich durch eine leichte mechanische Reinigung entfernen. Deshalb wurde die Probe vor der Analyse nur für 10 s in Isopropanol gereinigt. Die Analyse zeigte die Anlagerung von Deuterium in der Reibspur sowie die Anlagerung von Molekülonen mit Deuterium und Kohlenstoff. Das Kohlenstoff-Signal war in unmittelbarer Umgebung der Reibspur geringer. Dies zeigt, dass die Kohlenstoffschicht in diesem Bereich von einem Schmierstoff-Verschleißpartikel-Film bedeckt war. Da als Gegenkörper 100Cr6-Stahlkugeln verwendet wurden, wurde der Schweiß insbesondere auf Eisen- und Eisenoxid-Anlagerungen untersucht. Das Signal wurde zusätzlich auf das Signal von  $C^+$  und  $C_2H_3^+$  hin normiert. Dabei zeigte sich, dass die Intensität des Eisen- und Eisenoxid-Signals außerhalb der Reibspur höher war als innerhalb der Reibspur, wobei der Schweiß nicht so gut wie auf den Mikroskopaufnahmen zu erkennen war. Deshalb wurden zusätzlich Sputterprofile aufgezeichnet.

Abbildung 5.36 zeigt die Intensität des Kohlenstoff- sowie des Eisen-Signals in Abhängigkeit von der Sputterzeit in einem Bereich außerhalb (a) und innerhalb des Schweißs (b). Die Intensität des Eisen-Signals war innerhalb des Schweißs in Oberflächennähe deutlich erhöht, nahm aber im Laufe der Sputterzeit deutlich ab. Das Kohlenstoff-Signal hingegen nahm in den ersten 80 s des Sputterprozesses deutlich zu und erreichte dann einen Sättigungswert. Außerhalb des Schweißs war das Kohlenstoff-Signal direkt zu Beginn in der Sättigung und das Eisen-Signal war deutlich niedriger als innerhalb des Schweißs. Daraus folgt, dass sich der Schweiß durch den Kugelabrieb bildete. Innerhalb der Reibspur war das Eisen-Signal deutlich geringer, was bedeutet, dass Eisen-Verschleißpartikel während der Versuche schnell aus der Reibspur herausbefördert wurden und somit das Reibverhalten nicht beeinflussten.

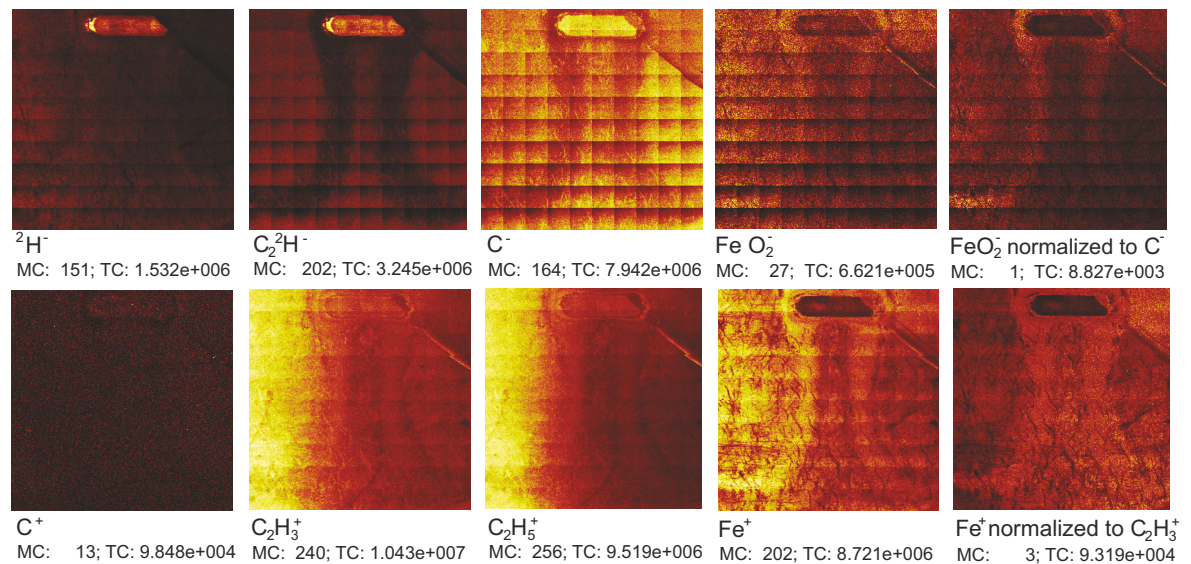


**Abbildung 5.35:** ToF-SIMS-Mappings ausgewählter negativer und positiver Sekundärionen rund um die mit Ethylenglykol-d2 gelaufene Reibspur. MC: Maximum counts in one pixel, TC: Total counts in the entire image.

Analog zur Analyse nach Ethylenglykol-Schmierung, wurde der Schweiß nach Glycerol-Schmierung analysiert (vgl. Abbildung 5.37). Auch dabei wurde im Bereich des Schweißs neben Deuterium und weiteren Elementen, Eisen und Eisenoxid detektiert, sodass die Partikelansammlung auf Gegenkörperverschleiß zurückzuführen war.



**Abbildung 5.36:** Sputterprofil (a) in einem Bereich außerhalb des Schweis, (b) innerhalb des Schweis.



**Abbildung 5.37:** ToF-SIMS-Mappings ausgewählter positiver und negativer Sekundärionen rund um die mit Glycerol-d9 gelaufene Reibspur. MC: Maximum counts in one pixel, TC: Total counts in the entire image.

## 5.4 Anlagerungen auf Oberflächen

### ToF-SIMS-Messung: Stearinsäure und Ölsäure

In Abschnitt 5.3.2 wurde bereits das tribologische Verhalten von Stearin- und Ölsäure untersucht. Um die Reibungsmechanismen besser zu verstehen, wurden ToF-SIMS-Messungen an gelaufenen Reibspuren durchgeführt. Dabei wurden jeweils zwei Versionen der deuterierten Schmierstoffe verwendet. Um jeweils einstündige Versuche durchführen zu können, ohne dass es zu einem Schichtdurchbruch kommt, wurden Versuche mit liegenden Zylindern durchgeführt. Die Temperatur betrug für alle Versuche 80 °C und die Kraft 100 N. Tabelle 5.4 fasst die vier Versuche zusammen. Die finalen Reibwerte waren für alle Versuche im Bereich von 0,044 bis 0,053, wobei die Reibwerte in den Versuchen mit Stearinsäure minimal über den Reibwerten bei Ölsäure-Schmierung lagen (vgl. Anhang A.4.1, Abbildung A.24). Zusätzlich ist in Tabelle 5.4 die Zeit dargestellt, bis Verschleiß in den Versuchen beobachtet wurde, wobei die Sekunde des Verschleiß-Peaks als die Sekunde angenommen wurde, in der sich erste Partikel aus der Schicht lösten. Im Durchschnitt der Messungen

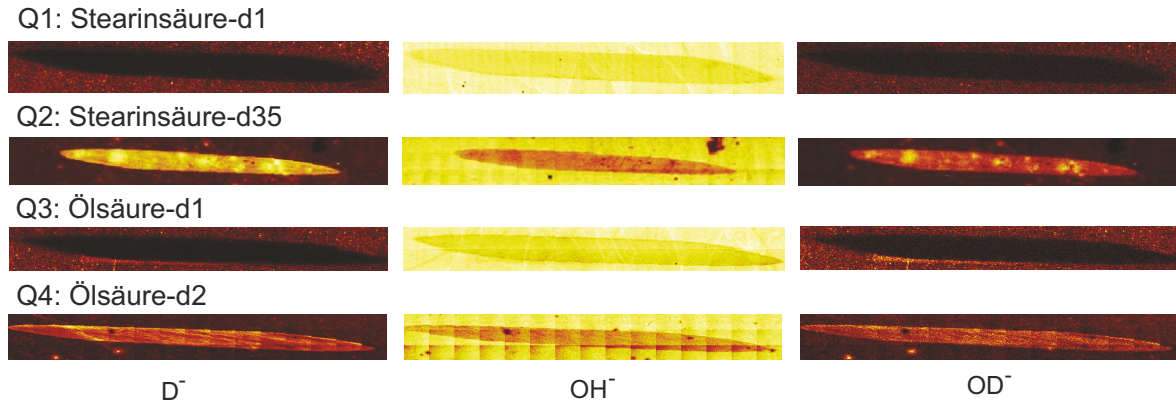
**Tabelle 5.4:** Übersicht der in ToF-SIMS-Messungen nach Schmierung mit deuterierten Fettsäuren untersuchten Reibspuren.

Reibspur	Schmiermittel	Sekunden bis zu Verschleiß-Peak	Finaler Spitzenreibungswert	Verschleißvolumen ( $1 \cdot 10^{-12} \text{ m}^3$ )
Q1	Stearinsäure-d1	67 s	0,050	1,92
Q2	Stearinsäure-d35	189 s	0,053	2,95
Q3	Ölsäure-d1	70 s	0,044	2,51
Q4	Ölsäure-d2	47 s	0,046	2,28

setzte Verschleiß bei Schmierung mit Ölsäure geringfügig früher ein, was ein Indiz für die verschleißbeschleunigende Wirkung der Doppelbindung sein könnte. Bei der NanoFocus AG (Oberhausen, Deutschland) wurde zusätzlich das Verschleißvolumen für diese Reibspuren bestimmt, was ebenfalls dargestellt ist (vgl. Anhang A.4.1, Abbildung A.25). Das sich dabei ergebende Verschleißvolumen war für Reibspur Q2 am höchsten, wohingegen der Peak in der Reibwertmessung erst nach der längsten Zeitspanne beobachtet wurde. Deshalb kann auf Basis der Zeitspanne bis zum Verschleißpeak nicht auf den Gesamtverschleiß geschlossen werden.

Im Mittel war das Verschleißvolumen für Stearin- und für Ölsäure ähnlich. Abbildung 5.38 zeigt die ToF-SIMS-Mappings einiger detektierter Sekundärionen, die Rückschlüsse auf die Anlagerung von Schmierstofffragmenten auf den amorphen Kohlenstoffschichten erlauben. Im Bereich der Reibspur wurde nur für Stearinsäure-d35 und Ölsäure-d2 die Anlagerung von deuterierten Hydroxylgruppen beobachtet. Dies könnte bedeuten, dass keine Hydroxylgruppen der Carboxylgruppen aus den C18-Fettsäuren an der Oberfläche angelagert werden. Es ist jedoch anzunehmen, dass dies auf die Reaktion der Fettsäuren mit Wasser aus der Umgebungsluft zurückzuführen ist. In der Folge kommt es zu einem schnellen Austausch des Deuteriums mit den Protonen des Wassers, wodurch eine Anlagerung der Hydroxylgruppe aus der Carboxylgruppe möglich bleibt. Allerdings war kein Nachweis möglich.

In den Reibspuren (Q2 und Q4) wurden hingegen deuterierte Hydroxylgruppen nachgewiesen, sodass während des Versuchs die Abspaltung des Wasserstoffs (bzw. hier: Deuterium) aus dem Schmierstoffmolekül stattfand. Möglicherweise war die Oberfläche durch den Luftsauerstoff vortermiiniert und im Versuch fand dann die zusätzliche Anbindung des

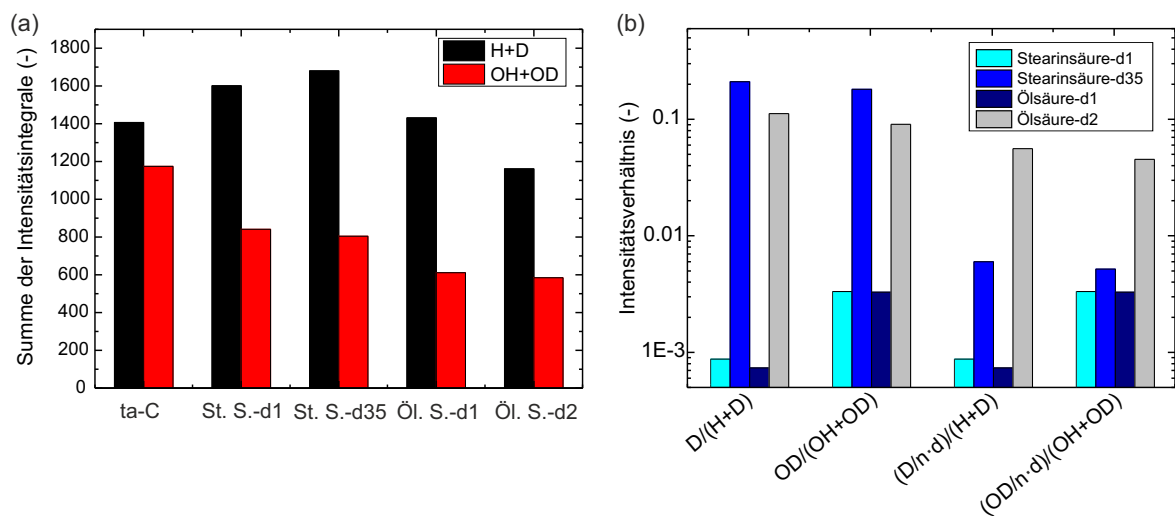


**Abbildung 5.38:** ToF-SIMS-Mapping nach SRV-Versuch mit liegendem Zylinder bei Schmierung mit deuterierten C18-Fettsäuren (aus den Mappings kann nicht auf die Reibspurgröße geschlossen werden).

Wasserstoffs aus dem Schmierstoff statt. Um eine quantitative Abschätzung vornehmen zu können, wurden zusätzlich die Intensitäten in den Massenspektren ausgewertet. In Abbildung 5.39 (a) sind die Summen der Integrale der Intensitäten von H und D sowie von OH und OD dargestellt, da nicht ausgeschlossen werden kann, dass es während des Versuchs zum Austausch von H und D kam, weshalb die Summe der jeweiligen integrierten Signale betrachtet werden muss. In der mit Stearinsäure gelaufenen Reibspur wurde mehr D+H und OD+OH detektiert als in den mit Ölsäure gelaufenen Reibspuren, was eine Erklärung für den etwas höheren Verschleiß bei Ölsäure-Schmierung sein kann. Am höchsten war die Intensität für OH(+OD) in der ungelaufenen Spur. Das H+D Signal war hingegen für die mit Stearinsäure geschmierten Reibspuren höher und für die mit Ölsäure-d1 geschmierten Reibspuren genauso hoch, während es für Ölsäure-d2-Schmierung niedriger war. Vergleicht man die Signale nach Stearinsäure-d1 und -d35-Schmierung sowie Ölsäure-d1 und Ölsäure-d2, so sind die integrierten Intensitäten für OH+OD jeweils sehr ähnlich, was die Konsistenz der Messung zeigt.

Die Intensitätsverhältnisse des D- zu (H+D)-Signals sowie des OD/(OH+OD)-Signals sind in Abbildung 5.39 logarithmisch dargestellt. Wie aus den Mappings ersichtlich, waren die Intensitätsverhältnisse dieser Signale für Stearinsäure-d35 und Ölsäure-d2 deutlich höher als für die einfach deuterierten Schmierstoffe. Außerdem war das Verhältnis für Stearinsäure-d35 höher als für Ölsäure-d1. Um jedoch abschätzen zu können, ob Deuterium, welches an einfach gebundenen Kohlenstoff gebunden ist oder sich an doppelt gebundenem Kohlenstoff befindet, eine höhere Affinität der Anbindung an die Oberfläche hat, wurden die Intensitätsverhältnisse durch die Anzahl der Deuteriumatome im Schmierstoffmolekül geteilt. Nach diesem Schritt war das Verhältnis für Ölsäure-d2 größer als für Stearinsäure-d35. Dies zeigt, dass an den Kohlenstoffatomen, die mit einer Doppelbindung verbunden waren, eine verstärkte Abspaltung des Wasserstoffs bzw. Deuteriums stattfand. In Kano et al. wird nach der Schmierung mit Ölsäure-d1 der Nachweis von COH-Gruppen im tribologisch beanspruchten Bereich berichtet. Diese Anlagerung konnte in den hier vorgestellten Messungen nicht beobachtet werden. Es wurden auch die Spektren bei höheren Molmassen (bis 600 u) analysiert, allerdings zeigten die Peakmuster für die vier Fettsäuren keine signifikanten Unterschiede und es konnte auch keine Anlagerung von  $C_{17}H_{35}-COO^-$  bzw.  $C_{17}H_{33}-COO^-$  oder  $C_{17}H_{35}-CO^-$  bzw.  $C_{17}H_{33}-CO^-$  nachgewiesen werden (vgl. Anhang A.4.1, Abbildung A.26). Dies könnte bedeuten, dass diese Schmierstofffragmente an den Oberflächen physisorbiert waren und deshalb im Zuge der Reinigung entfernt wurden.

## 5.4 Anlagerungen auf Oberflächen



**Abbildung 5.39:** Auswertung der Massenspektren der ToF-SIMS-Messungen bei Schmierung mit deuterierter Stearin- und Ölsäure: (a) Summierte Intensitätsintegrale von Wasserstoff und Deuterium sowie OH und OD, (b) Logarithmierte Intensitätsverhältnisse des Deuterium- zu Wasserstoffsignals sowie des OD/OH-Signals. Zusätzlich sind die Intensitätsverhältnisse auf die Anzahl an Deuteriumatomen im einzelnen Schmierstoffmolekül normiert.



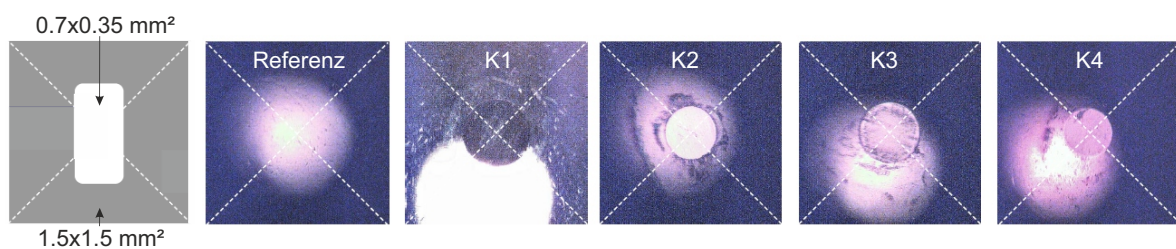
### 5.4.2 XPS-Messungen an den Gegenkörpern

Aufgrund der Beobachtungen bei Ethylenglykol-Schmierung wurden die verwendeten Gegenkörperkugeln mittels XPS auf Anlagerungen untersucht.

Die Bildung von Kohlenstoff-Transferschichten auf dem Gegenkörper wird für a-C:H-Schichten als essentieller Vorgang für die Reibungsreduzierung angesehen [162]. Oxidschichten sollen hingegen die Bildung der Transferschichten verlangsamen, da a-C:H vorzugsweise mit metallischem Eisen reagiert.

Es wurden die Kugeln genutzt, die für die Messungen mit deuteriertem Ethylenglykol verwendet wurden<sup>viii</sup>. Die Nomenklatur erfolgt analog zu Abschnitt 5.4.1.

Es wurden vier Kugeln vermessen sowie eine ungelaufene Stelle einer Kugel als Referenz (Abbildung 5.40). Außerdem ist der analysierte Bereich dargestellt. Dieser umfasste ein größeres Gebiet als die gelaufenen Stellen der Kugeln. In einem Vergleichsversuch, in dem



**Abbildung 5.40:** Positionen der Gegenkörperkugeln für die XPS-Analyse.

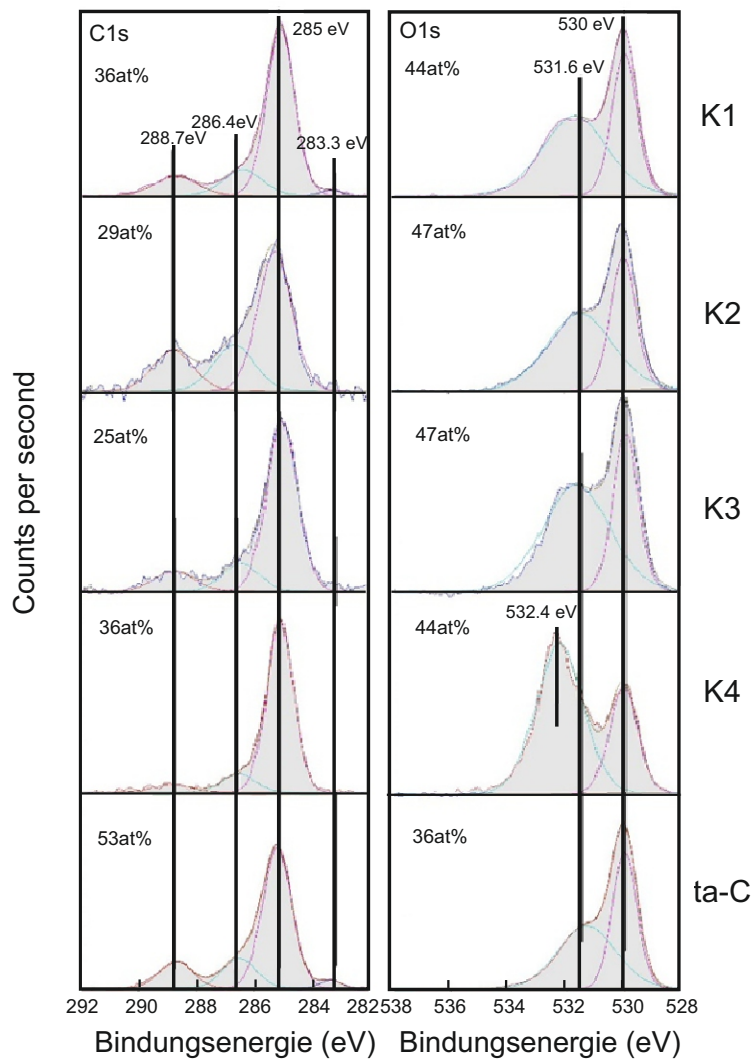
nur ein runder Bereich mit einem Durchmesser von 110 µm analysiert wurde, konnte jedoch gezeigt werden, dass der Einfluss tribologisch unbelasteter Bereiche unerheblich war. In Anhang A.4.2 in Abbildung A.27 sind die Übersichtsspektren dargestellt. Von besonderem Interesse war die Anlagerung von Sauerstoff und Kohlenstoff, weshalb die O1s- und C1s-Detailspektren näher untersucht wurden (Abbildung 5.41). Dabei wurden verschiedene Bindungszustände des Kohlenstoffs sowie des Sauerstoffs detektiert (vgl. Tabelle 3.1). Abbildung 5.42 zeigt für die vier Messungen den Spitzenreibwert am Ende der jeweiligen Messung sowie die aus den Spektren bestimmten Konzentrationen des Sauerstoffs und Kohlenstoffs an der Oberfläche des Gegenkörpers in Atomprozent. Durch den beobachteten Sprung des Reibwerts war ein direkter Vergleich von Reibwerten mit Anlagerungen auf dem Gegenkörper möglich. Die Sauerstoffkonzentration an der Oberfläche betrug an der Referenzstelle etwa 47 %. Bei der kürzesten Messung lag diese mit etwa 36 % deutlich darunter. Für die 53-minütige Messung betrug die Sauerstoffkonzentration an der Oberfläche wieder 47 %. Für die beiden weiteren Messungen lag diese dann bei 42 % bzw. 44 %.

Die Kohlenstoffkonzentration an der Oberfläche war antikorreliert zur Sauerstoffkonzentration. Im Fall der Messung vor Versuchsbeginn war diese mit etwa 25 % am niedrigsten und für die kürzeste Messdauer mit 53 % am höchsten. Nach der 53-minütigen Messdauer war die Kohlenstoffkonzentration an der Oberfläche mit etwa 29 % wieder deutlich niedriger. Für die Messungen, die nach dem Reibwertabfall stattfanden, betrug die Kohlenstoffkonzentration an der Oberfläche 41 % bzw. 36 %. Somit korrelierte weder die Sauerstoff-, noch die Kohlenstoffkonzentration direkt mit den Reibwerten. Insbesondere für die zwei Messungen, die vor dem Reibwertabfall abgebrochen wurden, war die Sauerstoff- und Kohlenstoffkonzentration an der Oberfläche sehr verschieden.

Allerdings konnte gezeigt werden, dass infolge der tribologischen Belastung eine verstärkte Anlagerung des Kohlenstoffs vorlag. Basierend auf der Entfaltung des C1s-

<sup>viii</sup> In der Arbeit wurden zunächst ToF-SIMS-Messungen der Gegenkörper vorgestellt, allerdings wurden erst die XPS-Messungen durchgeführt, um während der ToF-SIMS-Messungen keine Anlagerungen durch den Sputtervorgang zu entfernen.

## 5.4 Anlagerungen auf Oberflächen

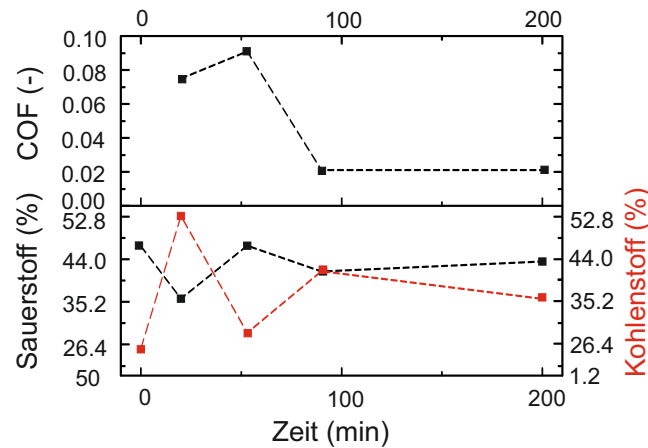


**Abbildung 5.41:** XPS C1s und O1s Detail-Spektren, normalisiert auf die gleiche Peak-Höhe der maximalen Komponente.

Detailspektrums, konnte keine explizite Anlagerung von graphitischem Kohlenstoff nachgewiesen werden. Der Nachweis von  $sp^3$ -hybridisiertem Kohlenstoff kann zwar auf Anlagerungen von Kohlenstoff aus der Schicht hinweisen, allerdings zeigen auch Anlagerungen aus dem Schmierstoff im Spektrum den gleichen Peak. Somit kann der nachgewiesene  $sp^3$ -hybridisierte Kohlenstoff auch auf nicht zu entfernende Schmierstoffreste zurückzuführen sein. Außerdem konnte die Bindung von Kohlenstoff und Chrom an der Oberfläche detektiert werden, was auf die Verwendung von 100Cr6-Stahl zurückzuführen ist.

Der hohe Anteil des angelagerten Sauerstoffs zu Versuchsbeginn zeigt die Bildung einer Oxidschicht auf der Oberfläche. Diese wurde zu Beginn des Versuchs abgetragen, weshalb für den kürzesten Versuch der niedrigste Sauerstoffgehalt detektiert wurde. Insbesondere wurde während der Phase hoher Pressung Kohlenstoff aus der Schicht oder aber aus dem Schmierstoff angelagert.

Eine lange Versuchsdauer hingegen führte wieder verstärkt zur Oxidation, da schützender Kohlenstoff entfernt wurde. Allerdings wurden die Kugeln nach dem Versuch bei Umgebungsbedingungen gelagert, sodass tribologische Effekte und Umgebungseffekte nicht isoliert betrachtet werden können. Außerdem wurden die chemischen Bindungen CO und OCO detektiert, wobei dabei keine Korrelation zu den Reibwertniveaus beobachtet wurde.



**Abbildung 5.42:** Reibwerte aus SRV-Messung sowie aus XPS-Spektren ermittelte Konzentrationen von Sauerstoff und Kohlenstoff an der Oberfläche aufgetragen über die Zeit in Atomprozent.

In Erdemir et al. [163, 164] wurde bereits auf die Bildung von Transferschichten auf Gegenkörpern hingewiesen, wobei dort wasserstoffhaltige ungeschmierte DLC-Schichten untersucht wurden. Die Struktur der Transferschicht wurde als graphit-ähnlich und/oder ungeordnet graphitisch bezeichnet. Messungen bei verschiedenen Geschwindigkeiten zeigten bei höheren Geschwindigkeiten, dass schneller ein niedriges Reibniveau erreicht werden konnte, was mit einer schnelleren Transferschicht-Bildung erklärt wird. Als Ursache wird die Reibungswärme angeführt, wodurch es zu einer Umhybridisierung des Kohlenstoffs kommt. In den hier vorgestellten Versuchen konnte keine Anlagerung von  $sp^2$ -hybridisiertem Kohlenstoff auf dem Gegenkörper nachgewiesen werden, was vermutlich auf die Anlagerung des Schmierstoffs zurückzuführen ist, der in der Reinigungsprozedur nicht vollständig entfernt werden konnte.

Es ist somit zwar anzunehmen, dass es während Asperitenkollisionen zu lokal höheren Temperaturen kommt, was eine Phasenumwandlung bewirken und zur Bildung einer Transferschicht auf dem Gegenkörper führen könnte, allerdings scheint hier die gebildete Schicht auf dem Gegenkörper auf den Schmierstoff zurückzuführen zu sein.

#### 5.4.3 Terminierung durch Plasmabehandlung

Oberflächenterminierungen können sowohl vor als auch während des Versuchs auftreten und das weitere tribologische Verhalten beeinflussen. In diesem Abschnitt werden Versuche vorgestellt, die nach einer Wasserstoff- und Sauerstoffplasmabehandlung durchgeführt wurden (vgl. Abschnitt 3.1.3). Es wurden zwei verschiedene DLC-Schichten untersucht (a-C:H und ta-C).

Direkt vor der Plasmabehandlung und in regelmäßigen Abständen bis zu 64 Tage nach der Behandlung wurden Kontaktwinkelmessungen mit destilliertem Wasser durchgeführt. Im Folgenden bezeichnet Tag 0 den Zustand vor der Plasmabehandlung und Tag 1 den Zustand am Tag der Plasmabehandlung und so weiter. Die Proben wurden unter Umgebungsbedingungen in einer Petrischale gelagert.

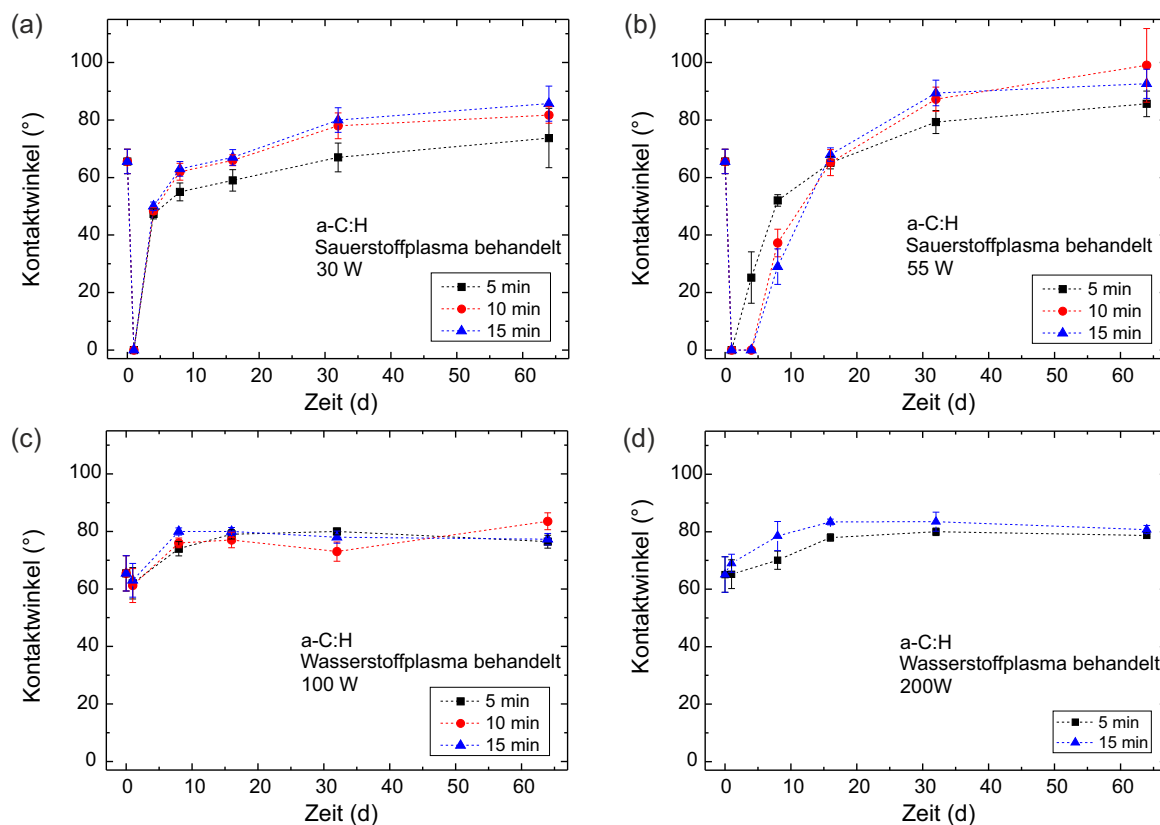
Zusätzlich wurden Raman-Spektroskopie- und XPS-Messungen durchgeführt. Geschmierte tribologische Messungen wurden am SRV-Tribometer durchgeführt. Der Verschleiß wurde mittels Mikroskopaufnahmen beurteilt. Zusätzlich wurde die Nanohärte und der E-Modul der Schichten vor und nach der Plasmabehandlung mittels Nanoindentation untersucht.

## 5.4 Anlagerungen auf Oberflächen

Die Rauheit wurde mittels Konfokalmikroskopie untersucht, jedoch nicht die zeitliche Entwicklung. Die Rauheit wurde außerdem mit einem Rasterkraftmikroskop analysiert.

### Plasmabehandlung: Kontaktwinkelmessungen

Zunächst wurden die a-C:H-Proben terminiert und analysiert. Die Entwicklung der Kontaktwinkel auf den a-C:H-Schichten ist in Abbildung 5.43 dargestellt. Der durchschnittliche mit Wasser gemessene Kontaktwinkel lag vor der Behandlung bei  $(66 \pm 3)^\circ$ . Direkt nach der Sauerstoffplasmabehandlung lag der Kontaktwinkel bei Null Grad, sodass die zunächst hydrophile Oberfläche nach der Plasmabehandlung super-hydrophil war. Am Tag vier nach der Plasmabehandlung waren die bei 30 W behandelten Proben nicht mehr super-hydrophil und der Kontaktwinkel lag bereits wieder bei über  $44^\circ$ . Die bei 55 W plasmabehandelten Proben zeigten eine bessere Stabilität über die Zeit und es lag noch immer ein super-hydrophiles Verhalten vor, außer bei der nur für 5 min behandelten Schicht. Dies zeigt, dass eine höhere Leistung und eine längere Plasmabehandlungsdauer zu einer besseren Stabilität der Oberflächenbenetzbarkeit führte. Nach acht Tagen wurde für keine der Schichten ein super-hydrophiles Verhalten beobachtet. Mit steigender Plasmabehandlungsdauer wurde bei niedriger Leistung eine höhere Zunahme des Kontaktwinkels beobachtet. Für die bei einer höheren Leistung behandelten Schichten wurde eine umgekehrte Tendenz



**Abbildung 5.43:** Zeitliche Entwicklung der Kontaktwinkel auf a-C:H-Schichten nach Plasmabehandlung: (a) Sauerstoffplasma, 30 W, (b) Sauerstoffplasma, 55 W, (c) Wasserstoffplasma, 100 W, (d) Wasserstoffplasma, 200 W.

festgestellt. Eine längere Plasmabehandlungsdauer führte an Tag 8 zu niedrigeren Kontaktwinkeln. Für beide Leistungsstufen wurde ab Tag 16 eine Regeneration der ursprünglichen Benetzbarkeit beobachtet. Bei den weiteren Messungen bis Tag 64 wurde ein weiterer Anstieg des Kontaktwinkels beobachtet, sodass der final gemessene Kontaktwinkel über dem

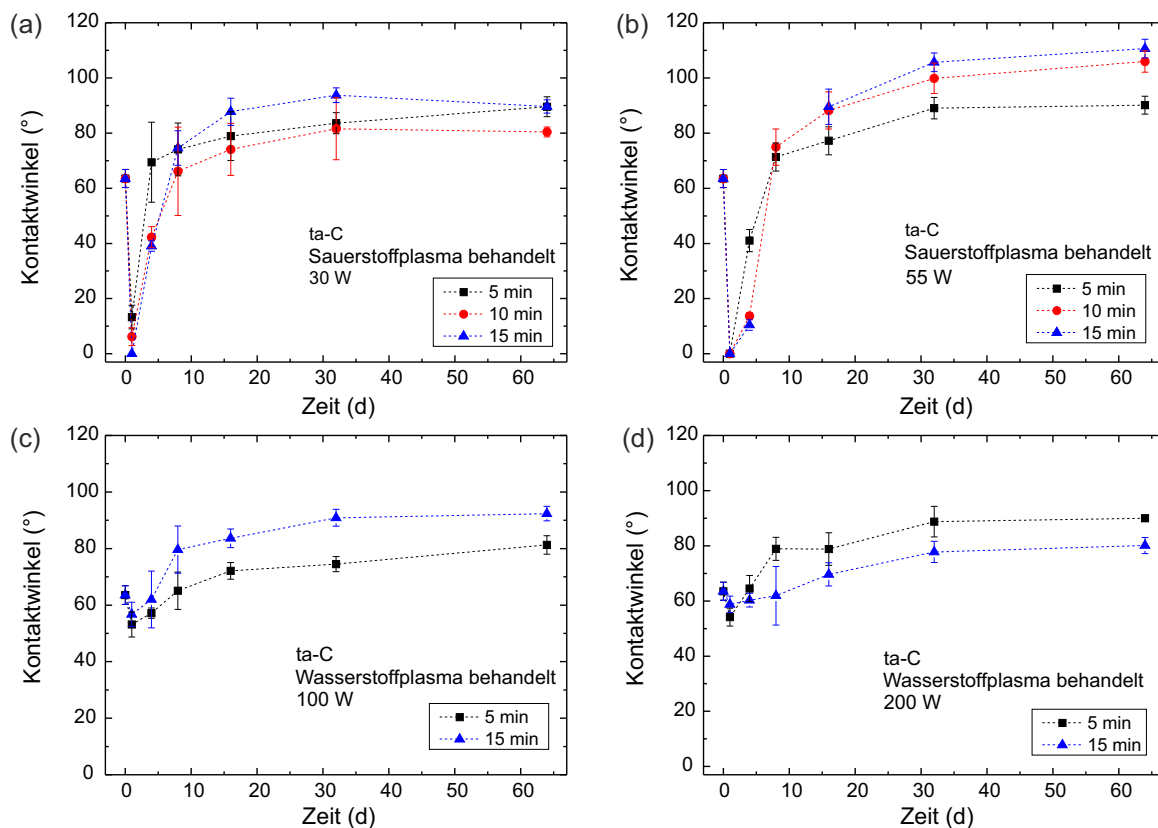
ursprünglichen, vor der Behandlung gemessenen Kontaktwinkel, lag. Das Ausmaß des Anstiegs im Kontaktwinkel hing dabei von den Plasmabehandlungsparametern ab. Tendenziell war der finale Kontaktwinkel für eine höhere Leistung und eine längere Plasmabehandlungsdauer höher. Um auszuschließen, dass die Kontaktwinkelmessungen die später gemessenen Kontaktwinkel verfälscht haben, wurden direkt nach der Plasmabehandlung Proben gesondert gelagert und der Kontaktwinkel nach der Messreihe erneut gemessen. Dabei zeigte sich eine ähnliche Regeneration der Hydrophobizität über die Alterung, wobei der finale Kontaktwinkel niedriger war als auf den zuvor bereits vermessen Proben gleicher Behandlungsparameter. Die Tendenz des erneuten Anstiegs im Kontaktwinkel war demnach jedoch nicht auf zuvor erfolgte Kontaktwinkelmessungen zurückzuführen. Eine unbehandelte Probe zeigte außerdem über die Alterung keinen Anstieg des initial gemessenen Kontaktwinkels. Dies zeigt, dass der Anstieg der Hydrophobizität in Zusammenhang mit Änderungen der Oberflächenpolarität durch die Plasmabehandlung steht.

Nach der Wasserstoffplasmabehandlung wurde für die 5 min-Behandlung bei 100 W eine minimale Abnahme des Kontaktwinkels beobachtet, während für die übrigen Proben zunächst eine minimale Zunahme beobachtet wurde. Über die Zeit nahm der Kontaktwinkel in Analogie zur Sauerstoffplasmabehandlung zu. Allerdings stabilisierten sich die Kontaktwinkel für die 100 W-Plasmabehandlung ab Tag 8, wobei zwischen Tag 1 und Tag 8 keine Messung erfolgte. Für die 200 W-Plasmabehandlung änderte sich der Kontaktwinkel ab der Messung an Tag 16 nicht mehr, wobei in allen Fällen in Analogie zu den Messungen nach der Sauerstoffplasmabehandlung ein höherer Kontaktwinkel vorlag als vor der Plasmabehandlung.

Im Gegensatz zu a-C:H-Schichten zeigten die ta-C-Schichten nach der Sauerstoffplasmabehandlung nur für die höhere Leistung oder lange Behandlungsdauer ein super-hydrophiles Verhalten (Abbildung 5.44 (a) und (b)). Über die Alterung zeigte sich ein ähnliches Benetzungsverhalten wie für die a-C:H-Schichten. Allerdings stieg der Kontaktwinkel auf den ta-C-Schichten schneller an und an Tag 4 wurde weder für die höhere Leistung noch für die lange Behandlungsdauer ein super-hydrophiles Verhalten beobachtet. Ab Tag 8 lag der Kontaktwinkel für alle sauerstoffbehandelten ta-C-Schichten höher als die initial gemessenen Kontaktwinkel. Bei den Messungen bis zum Tag 64 wurde weiterhin ein steter Anstieg des Kontaktwinkels beobachtet. Auch hier wurde eine unbehandelte Probe unter den gleichen Bedingungen gelagert. Diese zeigte keine signifikanten Unterschiede im Benetzungsverhalten über den Zeitraum der Alterung. Im Fall der Wasserstoffplasmabehandlung sank der Kontaktwinkel direkt nach der Plasmabehandlung minimal, unabhängig von der Plasmabehandlungszeit und der Leistung (Abbildung 5.44 (c) und (d)). Die zeitliche Entwicklung der wasserstoffplasmabehandelten ta-C-Schichten zeigte einen ähnlichen Trend wie die a-C:H-Schichten. Der Kontaktwinkel stieg über die Zeit bis zum Tag 32, nach dem der Kontaktwinkel stabil blieb, außer für die 5 min-100 W-Behandlung, wo sich auch danach noch ein leichter Anstieg des Kontaktwinkels beobachten ließ. Für alle plasmabehandelten Schichten lag der finale Kontaktwinkel über dem initial gemessenen Kontaktwinkel.

Aufgrund der hohen Affinität des reaktiven Sauerstoffs zu Kohlenstoffatomen wurde die Kohlenstoffoberfläche durch die Sauerstoffplasmabehandlung oxidiert, wodurch die Oberflächenenergie anstieg. Die beschriebenen Experimente zeigen jedoch, dass die beiden unterschiedlichen Kohlenstoffschichten nach der gleichen Behandlungsdauer und Leistung ein unterschiedliches Benetzungsverhalten aufwiesen. Die a-C:H-Schichten zeigten unmittelbar nach der Sauerstoffplasmabehandlung eine vollständige Benetzung, während dies für die ta-C-Schichten nur bei der höheren Leistung oder längeren Plasmabehandlungsdauern der Fall war. Dies kann durch den höheren  $sp^3$ -Anteil (ca. 80 %) in der ta-C-Schicht erklärt werden. Das macht die ta-C-Schichten stabiler gegenüber der Oxidation, verglichen mit den a-C:H-Schichten, deren  $sp^2/sp^3$ -Verhältnis höher ist und die damit leichter oxidieren [165]. Andererseits zeigten die ta-C-Schichten nach der Wasserstoffplasmabe-

## 5.4 Anlagerungen auf Oberflächen



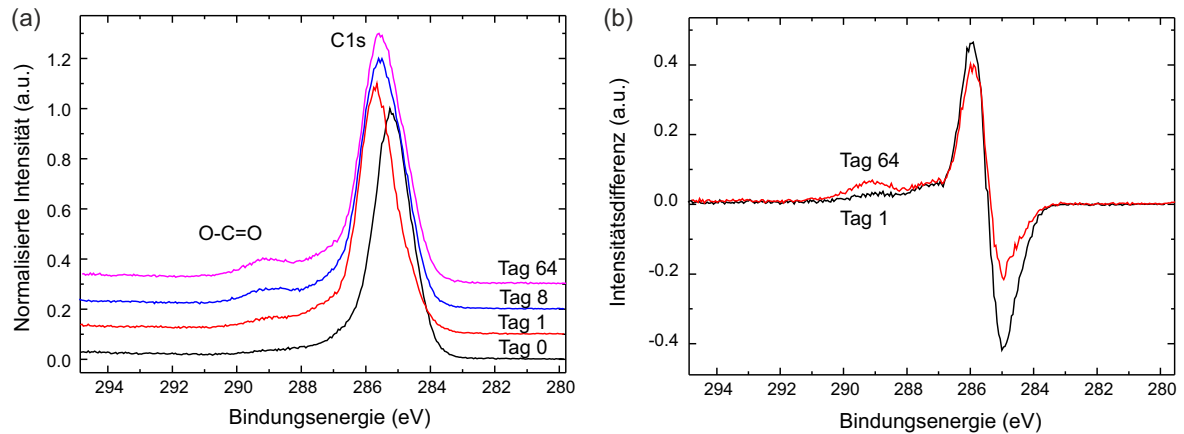
**Abbildung 5.44:** Zeitliche Entwicklung der Kontaktwinkel auf ta-C-Schichten nach Plasmabehandlung: (a) Sauerstoffplasma, 30 W, (b) Sauerstoffplasma, 55 W, (c) Wasserstoffplasma, 100 W, (d) Wasserstoffplasma, 200 W.

handlung einen reduzierten Kontaktwinkel, während auf den a-C:H-Schichten, unmittelbar nach der Plasmabehandlung, kaum ein Unterschied nachweisbar war. Auch dies ist auf den höheren  $sp^3$ -Gehalt der ta-C-Schichten zurückzuführen. Der reaktive Wasserstoff, der während der Wasserstoffplasmabehandlung entsteht, hat die Tendenz, sich selektiv an den Oberflächen-Dangling-Bonds der  $sp^3$ -Plätze anzulagern und  $C^{\delta-}-H^{\delta+}$  Dipole auszubilden [166]. Dadurch steigt die Oberflächenenergie der ta-C-Schichten. Für die wasserstoffhaltigen a-C:H-Schichten führt die Wasserstoffplasmabehandlung zu einem Sättigungseffekt, sodass sich der Kontaktwinkel nur minimal ändert. Der Kontaktwinkel für die gealterten wasserstoffbehandelten Proben war immer unter dem auf sauerstoffplasmabehandelten a-C:H-Schichten gemessenen Kontaktwinkel. Dies lässt vermuten, dass die Ätzwirkung des Wasserstoffplasmas niedriger als die des Sauerstoffplasmas war, was ebenfalls in Jongwanasiri et al. [167] berichtet wird. Die Regeneration der Hydrophobizität über die Alterung nach der Plasmabehandlung ist generell auf den Verlust polarer Anlagerungen an der Oberfläche zurückzuführen.

### Plasmabehandlung: XPS-Messungen

Es wurden XPS-Analysen einer a-C:H und einer ta-C-Schicht nach einer 15 min-30 W-Sauerstoffplasmabehandlung durchgeführt, um die Entwicklung der Kontaktwinkel auf den Schichten mit Oberflächenanlagerungen zu korrelieren. In Abbildung 5.45 (a) sind die normalisierten XPS-Spektren der a-C:H-Schicht vor der Plasmabehandlung und nach entsprechenden Lagerungszeiten dargestellt. In (b) wurden die Daten der Graphik vor der Sauerstoffplasmabehandlung von den Daten der Graphen von Tag 1 bzw. Tag 64 abge-

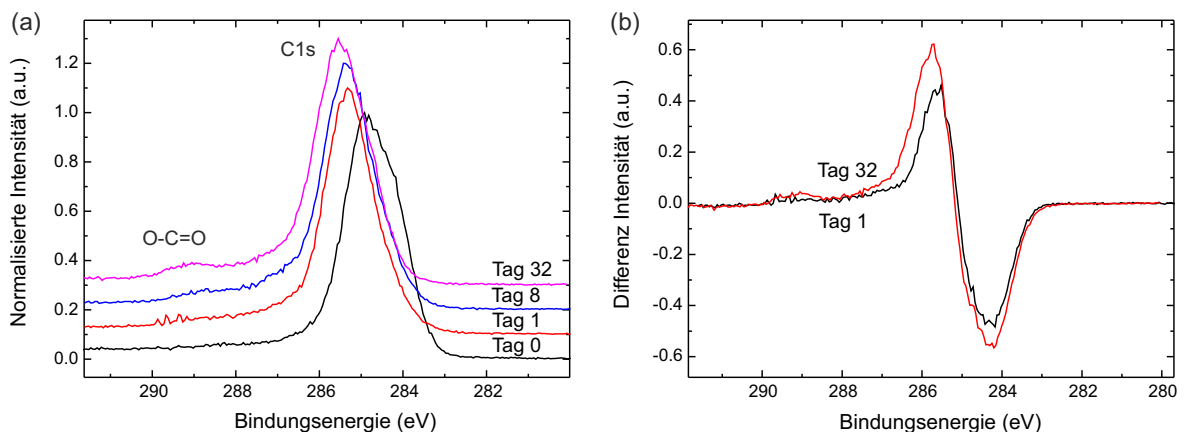




**Abbildung 5.45:** (a) XPS Messung auf a-C:H vor und nach einer Sauerstoffplasmabehandlung, (b) Differenz der Daten von Tag 1 bzw. 64 bzgl. der Daten vor der Plasmabehandlung.

zogen, um Veränderungen, die auf die Plasmabehandlung und die zusätzliche Lagerung zurückzuführen sind, zu erkennen.

Analog zu den XPS-Messungen auf a-C:H sind die Spektren der Messungen der ta-C-Schichten in Abbildung 5.46 dargestellt. Die XPS-Spektren zeigen den charakteristischen



**Abbildung 5.46:** (a) XPS Messung auf ta-C vor und nach einer Sauerstoffplasmabehandlung, (b) Differenz der Daten von Tag 1 bzw. 32 bzgl. der Daten vor der Plasmabehandlung.

C1s-Peak. Bei der Messung direkt nach der Plasmabehandlung zeigte der C1s-Peak für beide Schichtvarianten eine Verschiebung zu höheren Bindungsenergien und einen Anstieg des Sauerstoffgehalts. Für die a-C:H-Schicht verschob sich der C1s-Peak von 285,2 eV auf 285,6 eV. Außerdem wurde ein Anstieg des Sauerstoffgehalts von 11 % auf 20 %, relativ zum Kohlenstoffgehalt, detektiert. Für die ta-C-Schicht verschob sich der Peak von 284,8 eV zu 285,3 eV und es wurde ein Anstieg des Sauerstoffgehalts von 8 % auf 20 %, relativ zum Kohlenstoffgehalt, beobachtet. Die Verschiebung des C1s-Peaks zu höheren Bindungsenergien deutet auf die Oxidation der Kohlenstoffoberfläche hin. Zudem kam es zu einer Änderung in der Bindungsstruktur des Kohlenstoffatoms mit der Bildung einer neuen C-O Spezies. Der initial auf der Kohlenstoffoberfläche nachgewiesene Sauerstoff ist auf den Kontakt mit der Umgebungsluft zurückzuführen. Ein Anstieg des Sauerstoffgehalts ist auf die Adsorption des reaktiven Sauerstoffs während der Plasmabehandlung zurückzuführen. XPS-Messungen wurden nach einer Woche bzw. nach 64 Tagen (32 Tage im Falle der ta-C-Schicht) Lagerung in einer Petrischale wiederholt. Nach der 64 Tage-Alterung der a-C:H-Schicht stieg der Sauerstoffgehalt auf 24 %, was auf die Adsorption von Sauerstoff aus der

## 5.4 Anlagerungen auf Oberflächen

Umgebungsluft zurückzuführen sein könnte. Somit war der Anstieg der Kontaktwinkel nicht auf den Verlust von polaren Sauerstoffspezies auf der Oberfläche zurückzuführen. Nach der Alterung zeigte sich im Spektrum ein zusätzlicher Schulterpeak bei höheren Bindungsenergien, was im Differenzspektrum zu erkennen ist. Dabei ergibt sich ein positiver Peak bei 285 eV, der auf die Verbreiterung des C1s-Peaks zurückzuführen ist. Außerdem ist eine Schulter bei 289 eV zu erkennen, die auf organische Kohlenstoff-Sauerstoff-Bindungen zurückzuführen ist (vgl. Moulder [124]). Der Haupt-C1s-Peak wurde entfaltet, um die individuellen Komponenten der Kohlenstoffbindung zu analysieren. Nach der Alterung wurde ein Anstieg im Anteil der organischen Kohlenstoffbindungen beobachtet, der auf Ether (C-O-C), Ketone (C=O) oder Carboxyle (O-C=O) zurückzuführen sein kann.

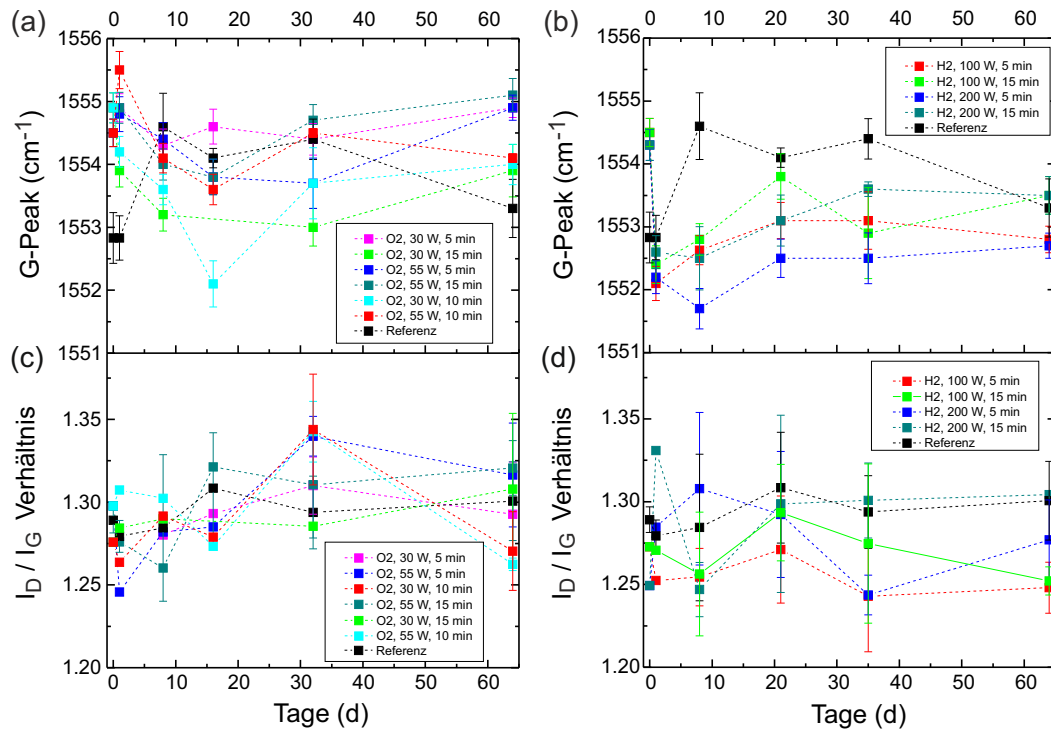
Diese Ergebnisse zeigen, ebenso wie die Kontaktwinkelmessungen, eine Adsorption von organischen Verbindungen auf den plasmabehandelten Schichten. In Li et al. [168] werden ähnliche Beobachtungen auf Graphen und Graphit vorgestellt. Der Anstieg der Hydrophobizität des frisch präparierten Graphen und Graphit nimmt bei Lagerung in der Umgebungsluft, aufgrund der Kontaminierung der Oberfläche durch luftübertragene Kohlenwasserstoffe, zu. Diese Kohlenwasserstoffe sind in der Luft in Konzentrationen von Parts-Per-Billion bis Parts-Per-Million enthalten. Die Proben wurden in einer Polystyren-Petrischale gelagert, die volatile Kohlenwasserstoffe emittiert, sodass ein Teil der Anlagerung der Kohlenwasserstoffe auf die Lagerung zurückzuführen ist. Außerdem waren die Proben minimal geladen und konnten volatile Kohlenwasserstoffe stärker anziehen als die unbehandelten Schichten, die vor Messreihenbeginn schon in der Sättigung waren. Diese Theorie erklärt außerdem, warum die Beschichtungen, die bei einer höheren Leistung und für eine längere Zeit plasmabehandelt wurden, nach Messreihenende hydrophober waren als die nur kurz und bei geringerer Leistung behandelten Schichten.

### Plasmabehandlung: Raman-Spektroskopie

Raman-Spektroskopie-Messungen zeigten, dass die Position des G-Peaks und das Intensitätsverhältnis  $I_D/I_G$  der im Sauerstoffplasma behandelten a-C:H-Schichten kaum von den Werten der unbehandelten Proben abwichen (Abbildung 5.47 (a) und (c)). Die Position des G-Peaks lag in einem engen Bereich zwischen  $1552\text{ cm}^{-1}$  und  $1555,5\text{ cm}^{-1}$  und das Intensitätsverhältnis lag zwischen 1,25 und 1,34. Diese Beobachtung wurde unabhängig von der Leistung und der Plasmabehandlungsdauer gemacht. Die Analyse der unbehandelten Referenzprobe zeigte die Unregelmäßigkeit der Oberflächen der Beschichtung, sodass sowohl die Position des G-Peaks als auch das Intensitätsverhältnis  $I_D/I_G$  auf verschiedenen Positionen einer Probe variierten (Abbildung 5.47 (a) und (b)). Die Beobachtungen auf den im Wasserstoffplasma behandelten Proben waren ähnlich (Abbildungen 5.47 (b) und (d)). Sowohl bei 100 W als auch bei 200 W-Leistung verschob sich der G-Peak lediglich um  $2\text{ cm}^{-1}$  und das Intensitätsverhältnis änderte sich um maximal 7 % (für 200 W und 15 min).

Um den Einfluss der Alterung auf die Beschichtungsstruktur zu untersuchen, wurden Messungen in regelmäßigen Abständen bis 64 Tage nach der Plasmabehandlung durchgeführt. Abbildung 5.47 zeigt, dass die beobachteten Veränderungen in der Zeit der Alterung im Bereich der Standardabweichung der unbehandelten Proben lagen. Die Raman-Analyse der unbehandelten ta-C-Schicht zeigte, dass die Position des G-Peaks zwischen  $1567\text{ cm}^{-1}$  und  $1570\text{ cm}^{-1}$  lag und das Intensitätsverhältnis  $I_D/I_G$  zwischen 0,61 und 0,69. Nach der Behandlung im Sauerstoffplasma wurde eine minimale Verschiebung des G-Peaks zu niedrigeren Wellenzahlen beobachtet, unabhängig von der Leistung und der Plasmabehandlungsdauer (Abbildung 5.48 (a)), während das Intensitätsverhältnis keine signifikanten Veränderungen zeigte (Abbildung 5.48 (c)). Während der Alterung verschob sich der G-Peak zum initialen Wert. Nach der Wasserstoffplasmabehandlung der ta-C-Schicht (Ausnahme: 200 W und 15 min) wurde ebenfalls eine Verschiebung des G-Peaks zu niedrigeren Wellen-





**Abbildung 5.47:** Raman G-Peak-Position über die Alterungszeit für die a-C:H-Schichten: (a) nach der Sauerstoffplasmabehandlung, (b) nach der Wasserstoffplasmabehandlung. Raman-Intensitätsverhältnis  $I_D/I_G$  (c) nach der Sauerstoffplasmabehandlung, (d) nach der Wasserstoffplasmabehandlung.

zahlen beobachtet, wobei die Verschiebung größer war als nach der Sauerstoffplasmabehandlung (Abbildung 5.48 (b)). Erneut wurde jedoch eine Rückverschiebung des G-Peaks während der Alterung beobachtet, was darauf schließen lässt, dass ta-C-Schichten in der Lage sind, die Oberfläche zu rekonstruieren, was auch von Robertson berichtet wird [9]. Diese Beobachtung wird unterstützt durch den Anstieg des Intensitätsverhältnisses nach der Wasserstoffplasmabehandlung. Das Verhältnis stieg um 12 % für 100 W bei einer Behandlungsdauer von 5 min, um 21,7 % für 100 W bei einer Behandlungsdauer von 15 min, um 31,7 % für 200 W bei einer Behandlungsdauer von 5 min und um 32,3 % für 200 W bei einer Behandlungsdauer von 15 min. Eine Verschiebung des G-Peaks um mehr Wellenzahlen kommt möglicherweise durch die Bindung von Wasserstoff an die Dangling-Bonds der sp<sup>3</sup>-hybridisierten Kohlenstoffatome und die Sättigung von C=C-Bindungen zu =CHx [136].

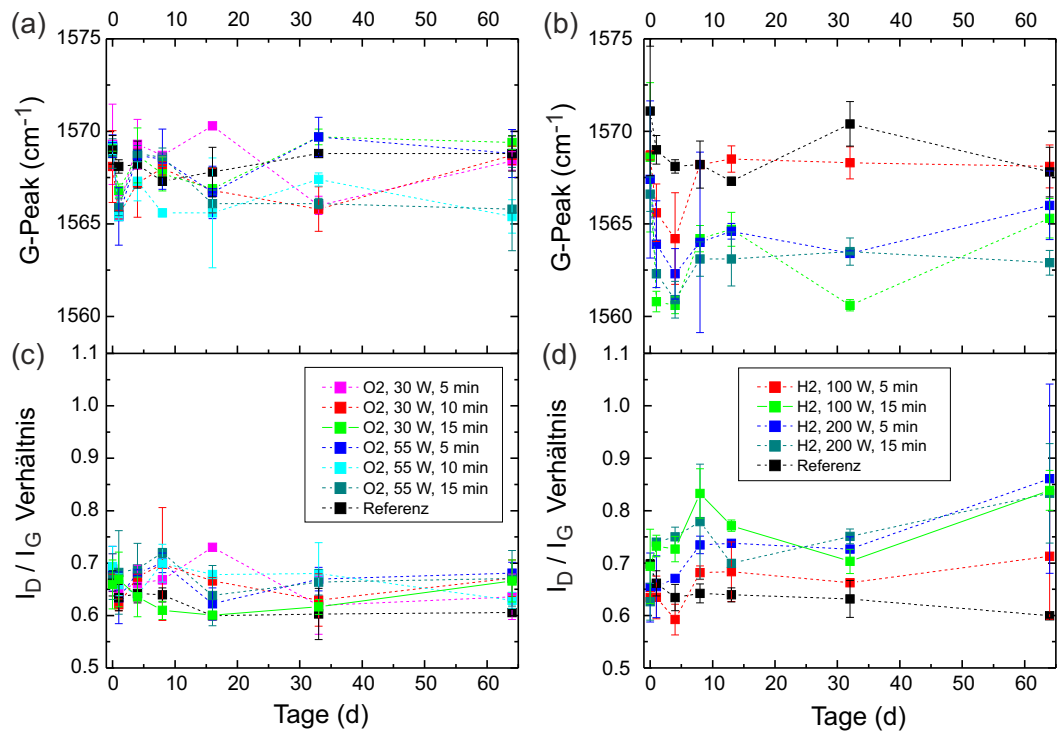
Die Raman-Messungen zeigten die Strukturstabilität der a-C:H-Schichten gegenüber der Sauerstoff- und Wasserstoffplasmabehandlung, während die im Wasserstoffplasma behandelten ta-C-Schichten Änderungen in der Bindungsstruktur zeigten, aber eine Rekonstruktion in der Zeit nach der Plasmabehandlung möglich war. Die beobachteten Änderungen in den durchgeführten Messungen waren jedoch gering. Allerdings war auch die Plasmabehandlungsdauer kurz.

#### Plasmabehandlung: SRV-Messungen

Die Parameter der SRV-Messung sind in Tabelle 5.5 zusammengefasst. Als Schmierstoff wurde Glycerol verwendet.

Die Verläufe der Reibwertkurven vor und nach der Sauerstoff- und Wasserstoffplasma-behandlung auf a-C:H-Schichten sind in Abbildung 5.49 (a) dargestellt. Das prinzipielle

### 5.4 Anlagerungen auf Oberflächen



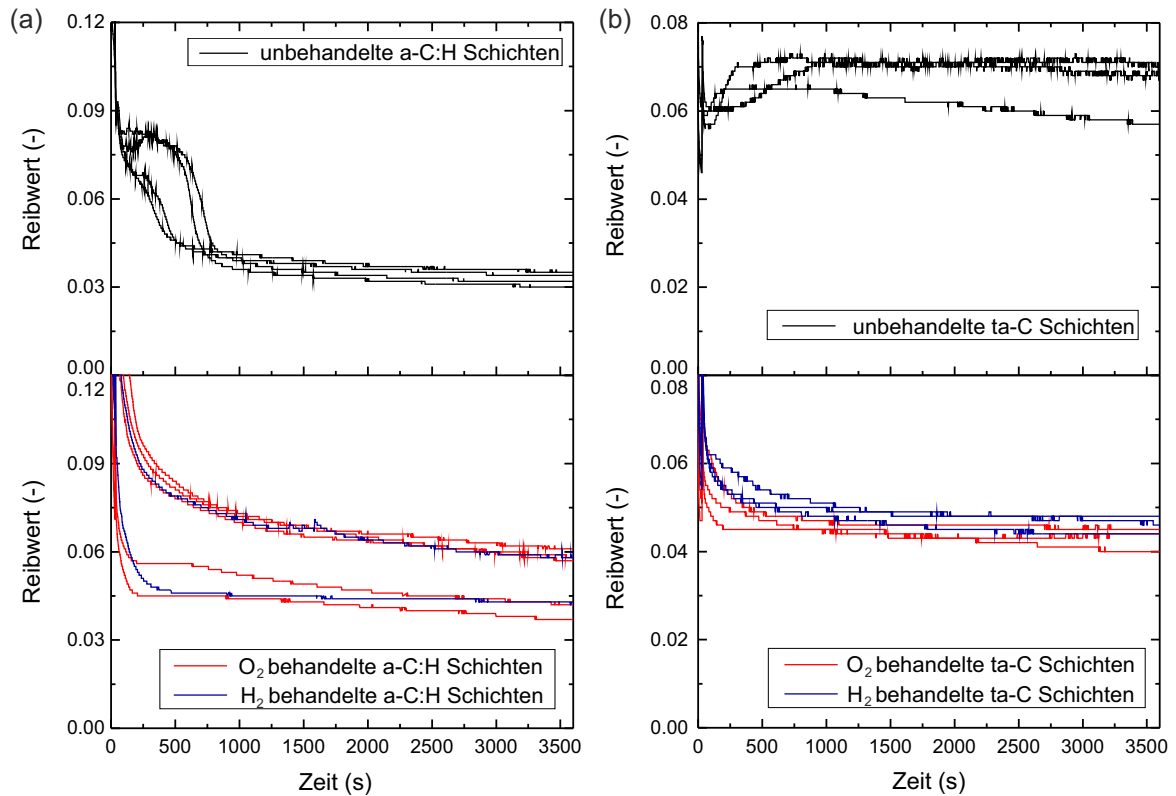
**Abbildung 5.48:** Raman G-Peak-Position über die Alterungszeit für die ta-C-Schichten: (a) nach der Sauerstoffplasmabehandlung, (b) nach der Wasserstoffplasmabehandlung. Raman-Intensitätsverhältnis  $I_D / I_G$  (c) nach der Sauerstoffplasmabehandlung, (d) nach der Wasserstoffplasmabehandlung.

**Tabelle 5.5:** Übersicht der Betriebsparameter für die geschmierten tribologischen Untersuchungen.

Setup	SRV5/ Kugel-Scheibe-Geometrie
Kraft	200 N nach 30 s Einlauf bei 50 N
Temperatur	100 °C

Verhalten der Reibwertkurven wurde durch die Plasmabehandlung verändert. Nach den Plasmabehandlungen sank der Reibwert homogener mit der Zeit als vor der Plasmabehandlung, da bei letzterem eine Stufe im Reibwertverlauf beobachtet wurde. Zunächst sank der Reibwert langsam. Nach 10 min bis 15 min gab es eine Phase, in der der Reibwert stark absank und im Anschluss annähernd konstant blieb. Der Reibwert auf den unbehandelten Proben lag nach einer Stunde mit 0,03 bis 0,04 unterhalb des Reibwertniveaus der behandelten Proben. Betrachtet man lediglich den Verlauf der Reibwertkurven, unabhängig vom jeweiligen Niveau, kann die Phase des starken Abfalls bei den unbehandelten Proben dadurch erklärt werden, dass durch den Schmierstoff ebenfalls eine Hydroxylierung erreicht wurde. Glycerol hat drei funktionelle Hydroxylgruppen, die mit der Schichtoberfläche wechselwirken können. Eine Anlagerung des Glycerols mit den Hydroxylgruppen kann für veränderte tribologische Eigenschaften sorgen [13, 41, 151, 169]. Diese Phase wird bei den terminierten Proben nicht beobachtet, weil die Terminierung möglicherweise bereits durch die Behandlung im Sauerstoffplasma vorhanden war. Insgesamt wurde kein Unterschied im Einfluss der verschiedenen Plasmabehandlungen festgestellt.

In Abbildung 5.49 (b) sind die Reibwertverläufe der ersten Stunde vor und nach den Plasmabehandlungen der ta-C-Schichten dargestellt (die Dauer der Messungen betrug 6 h).



**Abbildung 5.49:** Reibwerte vor und nach  $O_2/H_2$  Plasmabehandlungen: (a) a-C:H, (b) ta-C.

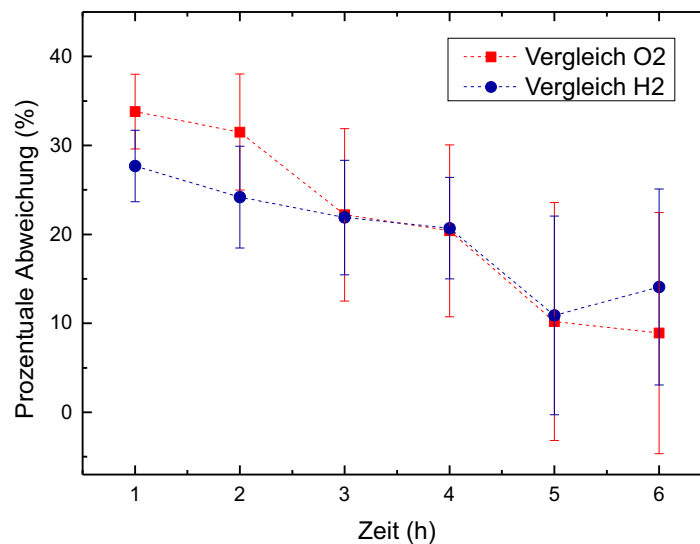
Betrachtet man die Reibwertverläufe der ersten Stunde, fiel eine deutliche Reduzierung der Reibung auf den plasmabehandelten Schichten auf. Im Laufe der Zeit wurde jedoch beobachtet, dass sich die Reibwertverläufe annäherten. Die prozentuale Abweichung der Reibwerte vor und nach der Plasmabehandlung über die Zeit ist in Abbildung 5.50 dargestellt. Berücksichtigt man die hohe Standardabweichung, so ist davon auszugehen, dass der Unterschied im Einfluss der verschiedenen Plasmabehandlungen vernachlässigbar war. Nach einer Stunde lag der Reibwert auf der im Sauerstoffplasma behandelten Probe 34 % unterhalb des Reibwerts der unbehandelten Probe und für die Wasserstoffplasmabehandlung betrug der prozentuale Unterschied 28 %. Nach 6 h lagen die Reibwerte auf den im Plasma behandelten Schichten nur noch etwa 10 % unter den Reibwerten der unbehandelten Proben.

Analog zu den a-C:H-Schichten kann davon ausgegangen werden, dass die Behandlung im Plasma eine Hydroxylierung der Oberflächen beschleunigen konnte, die für die niedrigeren Reibwerte verantwortlich war. Bei den unbehandelten Oberflächen wird dies kontinuierlich während der Versuchszeit durch die Verwendung von Glycerol als Schmiermittel erreicht. Bei der Hydroxylierung wird davon ausgegangen, dass zunächst  $sp^3$ -Bindungen aufgebrochen werden und sich im nächsten Schritt eine Hydroxylgruppe an der Oberfläche anlagert. Zwischen der hydroxylierten Oberfläche und dem Glycerol gibt es nur schwache van-der-Waals-Bindungen (vgl. Matta et al. [41]). Der Vorgang der Hydroxylierung ist ausführlich in [41, 167] dargestellt. In Matta et al. wurden ebenfalls Versuche mit Glycerol durchgeführt, wobei die Probe teilweise vor dem Reibversuch mit Wasserstoffperoxid behandelt wurde. Die Vorbehandlung mit  $H_2O_2$  hatte einen ähnlichen Einfluss auf das Einlaufverhalten wie die hier vorgestellte Plasmabehandlung. Die Oberfläche war nach der Behandlung reaktiver, sodass die  $sp^2$ -Kohlenstoffbindungen an der Oberfläche mit funktionellen Hydroxylgruppen reagierten.

Um das Benetzungsverhalten und das tribologische Verhalten zu vergleichen, wurde einen

## 5.4 Anlagerungen auf Oberflächen

Monat nach der Sauerstoffplasmabehandlung erneut der Reibwert auf einer ta-C-Schicht gemessen. Dabei konnte kein Unterschied zu dem Zustand direkt nach der Plasmabehandlung festgestellt werden (Abbildungen dazu sind in [170] veröffentlicht). Somit konnte keine Korrelation der Kontaktwinkelmessungen und der geschmierten tribologischen Messungen festgestellt werden. Dies kann auf die Verwendung des Schmierstoffs zurückzuführen sein, der direkt mit der plasmabehandelten Oberfläche reagiert. Die Hydroxylierung scheint durch die Plasmabehandlung beschleunigt zu werden, was auf Wechselwirkungen des adsorbierten Sauerstoffs bzw. Wasserstoffs mit den Hydroxylgruppen des Glycerols zurückzuführen sein könnte. Die Reibwerte der unbehandelten a-C:H-Schichten waren niedriger als auf den ta-C-Schichten. Das ist zum einen durch den Wasserstoff in der a-C:H-Schicht zu erklären, durch den sich das tribologische Verhalten der DLC-Schichten verändert. Zum anderen hängen die Reibwerte auch stark von der Pressung ab, wobei für die a-C:H-Schichten die Tendenz einer Reibungsreduzierung bei hohen Pressungen beobachtet wurde, während auf ta-C-Schichten bei sinkender Pressung ein sinkender Reibwert beobachtet werden kann (vgl. Abbildung A.11).



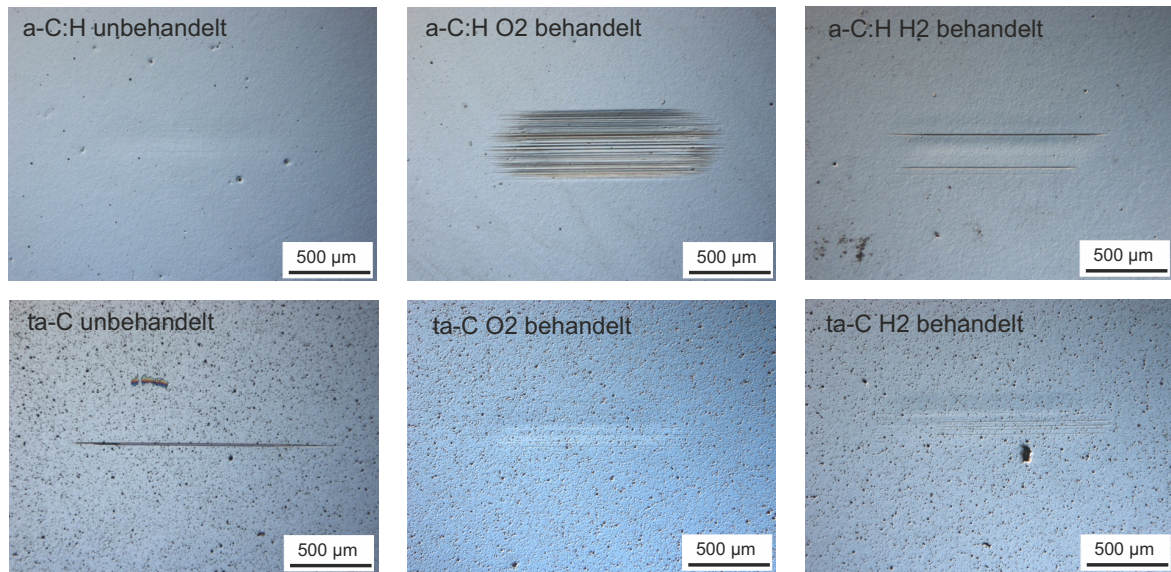
**Abbildung 5.50:** Unterschied der Reibwerte zwischen unbehandelten und O<sub>2</sub> bzw. H<sub>2</sub> behandelten ta-C-Schichten.

Die Plasmabehandlungsversuche bieten also die Möglichkeit, das tribologische Verhalten, insbesondere von ta-C-Schichten, derart zu modifizieren, dass früher ein niedriges Reibwertniveau erreicht werden kann.

Außerdem wurde das Verschleißverhalten qualitativ anhand von Mikroskopaufnahmen beurteilt (Abbildung 5.51). Der Vergleich der Reibspuren auf a-C:H-Proben zeigt die Tendenz zu höherem Verschleiß nach der Behandlung im Sauerstoffplasma. Dargestellt ist ein Fall mit einer hohen Verschleißrate. Auf allen sauerstoffplasmabehandelten Proben war ein deutlich höherer Verschleiß zu beobachten.

Anhand der Betrachtung der ersten Sekunden der Reibwertmessung kann davon ausgegangen werden, dass der Verschleiß insbesondere zu Beginn, bzw. beim Kraftsprung auf 200 N, hoch war. In der ersten Minute schien es zu Schichtausbrüchen zu kommen, die für die unbehandelten Schichten nicht auftraten.

Auch für die ta-C-Schicht waren Unterschiede zu erkennen. Ohne Terminierung wurde abrasiver Verschleiß beobachtet. Auf der Schicht waren vereinzelt Riefen zu erkennen. Auf den behandelten Proben war kein abrasiver Verschleiß erkennbar, obwohl optisch ein Unterschied von Reibspur und nicht gelaufener Oberfläche erkennbar war. Dies ist möglicherweise durch eine minimale Einglättung im Bereich der Reibspur zu erklären.



**Abbildung 5.51:** Mikroskopische Aufnahmen der Verschleißspuren vor und nach der Plasmabehandlung auf a-C:H- und ta-C-Schichten.

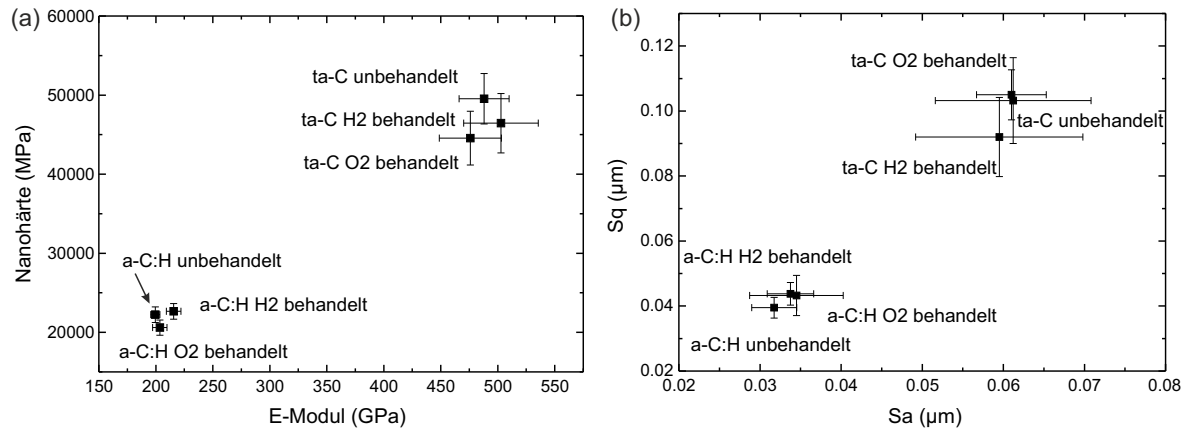
Auch der Gegenkörperverschleiß wurde ausgewertet. Für die a-C:H-Schichten war der Einfluss der Plasmabehandlung auf den Gegenkörperverschleiß geringer. Die finale Pressung lag im Mittel bei Messungen vor den Behandlungen bei 225 MPa bis 255 MPa und nach der Behandlung bei 200 MPa bis 230 MPa. Für die ta-C-Schichten war der Gegenkörperverschleiß auf den plasmabehandelten Proben deutlich höher. Vor der Plasmabehandlung lagen die finalen Pressungen bei 112 MPa bis 138 MPa und nach der Plasmabehandlung bei 18 MPa bis 30 MPa. Es kann also sein, dass die niedrigeren Reibwerte auf den ta-C-Schichten nach der Plasmabehandlung durch eine Reduzierung der Pressung zu erklären sind, da in Abschnitt 5.3.1 bereits gezeigt wurde, dass auf ta-C-Schichten bei niedrigen Pressungen niedrigere Reibwerte erzielt werden können. Durch den Kontakt der Stahlkugel mit den plasmabehandelten Oberflächen könnte es zu einer höheren Reaktivität des Stahls gekommen sein, wodurch der Verschleiß beschleunigt wurde.

#### Plasmabehandlung: Nanohärte und Rauheit

Nanohärtemessungen wurden aufgrund der Unterschiede im Verschleißverhalten durchgeführt (Abbildung 5.52 (a)). Dazu wurden unbehandelte und behandelte a-C:H- und ta-C-Schichten untersucht. Neben der Härte wurde auch der E-Modul bestimmt. In Anbetracht der Standardabweichung wurden die Härte und der E-Modul durch die Behandlung im Sauerstoff- oder Wasserstoffplasma nicht beeinflusst, d.h. die beobachteten Unterschiede im Verschleißverhalten können nicht durch Härteänderungen begründet werden. Sowohl vor als auch nach der Plasmabehandlung, lag die Nanohärte für die a-C:H-Schichten bei 20 GPa bis 23 GPa und der E-Modul bei 190 GPa bis 220 GPa. Für die ta-C-Schichten lag die Nanohärte bei 41 GPa bis 52 GPa und der E-Modul bei 450 GPa bis 560 GPa. In Abbildung 5.52 (b) sind die Rauheitskennwerte  $S_a$  und  $S_q$  vor und nach der Plasmabehandlung dargestellt. Die Rauheit der a-C:H-Schichten war niedriger als die Rauheit der ta-C-Schichten, was auf die unterschiedlichen Abscheideverfahren zurückzuführen ist. Dadurch war die Standardabweichung der Rauheiten für die ta-C-Schichten zusätzlich höher. Unter Berücksichtigung der Standardabweichung zeigten die a-C:H-Schichten keine Veränderung der Rauheitskennwerte. Für die ta-C-Schichten wurde eine geringe Abnahme der Rauheit während der Wasserstoffplasmabehandlung beobachtet, was mit der ätzenden Wirkung des



## 5.4 Anlagerungen auf Oberflächen



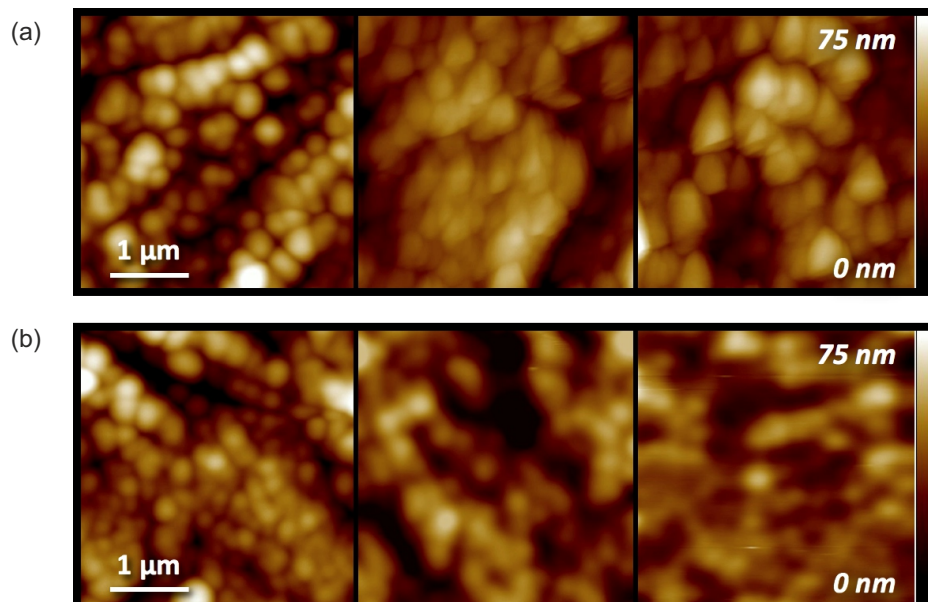
**Abbildung 5.52:** (a) Nanohärte und E-Modul der DLC-Schichten vor und nach der Plasmabehandlung (Nanoindentation: 20 mN, 10 s), (b) Oberflächenrauigkeiten von a-C:H und ta-C-Schichten vor und nach Plasmabehandlung basierend auf Konfokalmikroskop-aufnahmen.

Plasmas erklärt werden könnte, wobei demnach auch für die im Sauerstoffplasma behandelten Proben eine Rauheitsreduzierung erwartet worden wäre.

**Plasmabehandlung: Rasterkraftmikroskopie**

Die plasmabehandelten Oberflächen wurden mittels Rasterkraftmikroskopie in Bezug auf Rauheit und Reibung untersucht. Es wurde der Alterungszeitraum von 64 Tagen betrachtet. Die quadratische Mittenrauheit ( $R_q$ ) wurde von der Plasmabehandlung kaum beeinflusst und blieb über die Zeit stabil. Die im intermittierenden Kontaktmodus durchgeführten Messungen zeigten minimale Änderungen der Schicht-Morphologie für höhere RF-Leistungen und längere Behandlungsdauern. Im Laufe der Alterung wurden keine weiteren Änderungen in der Morphologie beobachtet. Diese Ergebnisse bestätigen die von Yun et al. [171] berichteten Beobachtungen. Dies bedeutet jedoch, dass die beobachteten Änderungen der Oberflächenenergie nicht auf Änderungen in der Schicht-Morphologie zurückzuführen waren. Die entsprechenden Abbildungen sind in Anhang A.4.3 dargestellt. Die mittels LFM bestimmten Reibwerte auf den a-C:H-Schichten vor und nach der Sauerstoff- und Wasserstoffplasmabehandlung über die Zeit sind in Abbildung 5.54 dargestellt.

Vor der Plasmabehandlung waren alle auf a-C:H bestimmten LFM-Reibwerte ähnlich. Direkt nach der Sauerstoffplasmabehandlung (Tag 1) konnten keine reproduzierbaren Ergebnisse erzielt werden, da die Lateralkraft mit steigender Normalkraft abnahm. Bei der Messung an Tag 8 wurde ein Anstieg des LFM-Reibwerts beobachtet, der an Tag 16 jedoch wieder sank und während der weiteren Alterung keine Änderungen mehr zeigte (außer für die a-C:H-Schicht, die bei 30 W für 5 min behandelt wurde, bei der ein weiterer Anstieg des LFM-Reibwerts über die Alterungsdauer beobachtet wurde). Im Mittel sank der LFM-Reibwert um etwa 18 % von Tag 8 bis Tag 64. Für die Wasserstoffplasmabehandlung stieg der LFM-Reibwert nach der 100 W-Plasmabehandlung im Gegensatz zur 200 W-Plasmabehandlung, nach der kaum eine Änderung beobachtet wurde. Über die Alterungszeit sank der LFM-Reibwert nach der 100 W-Plasmabehandlung und ab Tag 16 war der Wert mit dem LFM-Reibwert nach der 200 W-Plasmabehandlung vergleichbar. Die durchschnittliche Änderung des LFM-Reibwerts betrug von Tag 1 bis Tag 65 etwa –22 % (ausgenommen der a-C:H-Schicht, die bei 200 W und 15 min behandelt wurde). Diese Er-

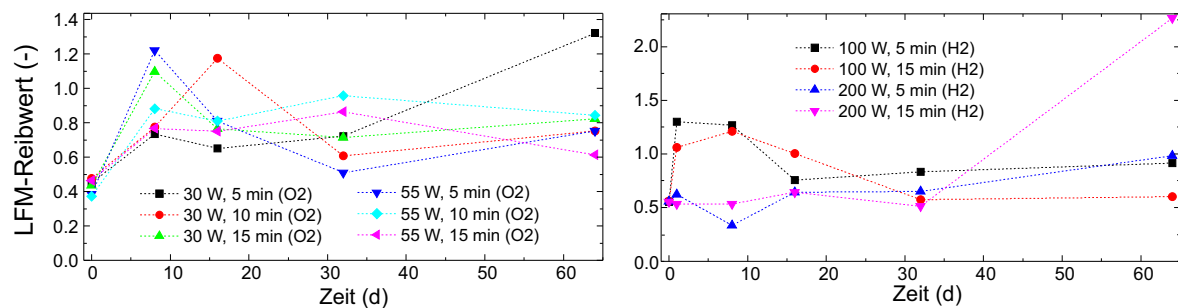


**Abbildung 5.53:** LFM-Höhenbilder auf a-C:H-Schichten. Die linke Abbildung zeigt den Zustand vor der Plasmabehandlung, die mittlere den Zustand direkt danach und die rechte den Zustand 64 Tage nach der Behandlung. (a) 55 W, 15 min, Sauerstoffplasma, (b) 200 W, 5 min, Wasserstoffplasma.



## 5.4 Anlagerungen auf Oberflächen

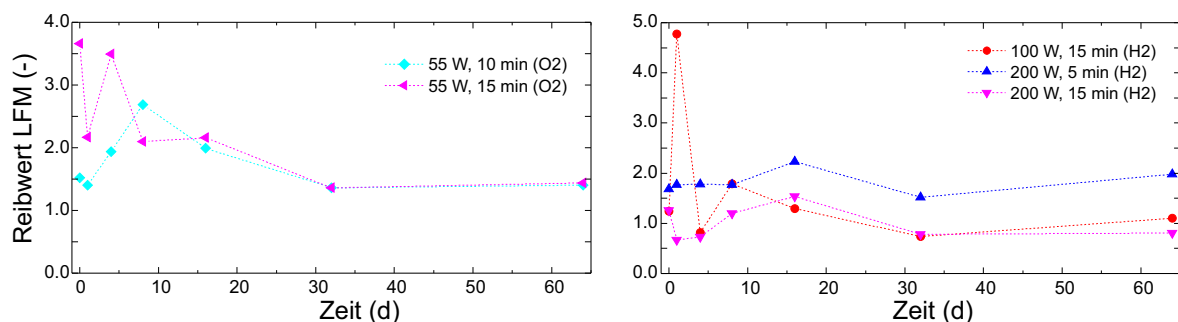
gebnisse zeigen, dass die LFM-Reibwerte der plasmabehandelten a-C:H-Schichten über die Alterungszeit sanken. Die Abbildungen 5.53 (a) und (b) zeigen die LFM-Höhenbilder, die auf eine veränderte Morphologie nach der Plasmabehandlung hindeuten. Die Sauerstoff-



**Abbildung 5.54:** Reibwerte aus LFM-Messungen für a-C:H-Schichten nach der Sauerstoff- und Wasserstoffplasmabehandlung über die Zeit.

plasmabehandlung erzeugt kleine Strukturen, die zur Spitzenstruktur passen und deshalb dreieckig erscheinen, während die Wasserstoffplasmabehandlung eine Glättung der Schicht bewirkt. Diese Effekte werden durch eine höhere Plasmaleistung sowie eine lange Behandlungsdauer verstärkt.

Die LFM-Reibwerte der ta-C-Schichten nach der Plasmabehandlung sind in Abbildung 5.55 dargestellt.



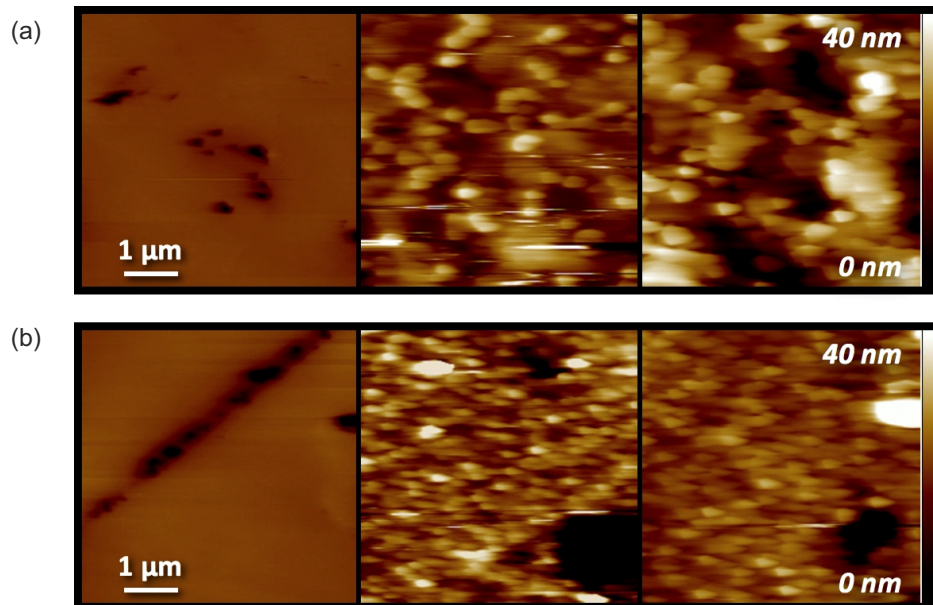
**Abbildung 5.55:** Reibwerte aus LFM-Messungen für ta-C-Schichten nach der Sauerstoff- und Wasserstoffplasmabehandlung über die Zeit.

Nach der Sauerstoffplasmabehandlung waren die Reibwerte für die 30 W-Plasmabehandlung schwer zu messen und es ergaben sich keine verlässlichen Ergebnisse. Dies könnte auf einen Anstieg der Adhäsion hindeuten. Für die 55 W-5 min-Behandlung trat ab Tag 32 das gleiche Problem auf, sodass nur die Proben nach der 10 min und 15 min-Plasmabehandlung ausgewertet werden konnten. Auch für die bei 100 W-5 min wasserstoffplasmabehandelten Proben trat dieses Problem auf. Die Abbildungen zeigen, dass die LFM-Reibwerte nach der Plasmabehandlung zeitlich nicht stabil waren. Insgesamt sanken die LFM-Reibwerte über die Zeit. Für die Sauerstoffplasmabehandlung nahm der LFM-Reibwert von Tag 1 bis Tag 64 um 17 % ab und im Fall der Wasserstoffplasmabehandlung um 13 %.

Abbildung 5.56 zeigt die LFM-Höhenbilder der ta-C-Schichten.

Die Schicht-Morphologie zeigte nach der Plasmabehandlung runde Strukturen, wobei dies auch auf die Spitzenstruktur hindeutet<sup>ix</sup>. Dies könnte auf eine erhöhte Adhäsion zwischen der Spitze und der Probenoberfläche zurückzuführen sein, wodurch die Spitzen von der Oberfläche stark angezogen wurden und abflachten, sodass in der weiteren Messung die

<sup>ix</sup> Für die ta-C-Schichten wurden DLC-Spitzen verwendet, die anders als die bei den a-C:H-Schichten verwendeten Spitzen, eine runde Struktur aufwiesen.



**Abbildung 5.56:** LFM-Höhenbilder auf ta-C-Schichten. Die linke Abbildung zeigt den Zustand vor der Plasmabehandlung, die mittlere den Zustand direkt danach und die rechte den Zustand 64 Tage nach der Behandlung. (a) 55 W, 15 min, Sauerstoffplasma, (b) 200 W, 15 min, Wasserstoffplasma.

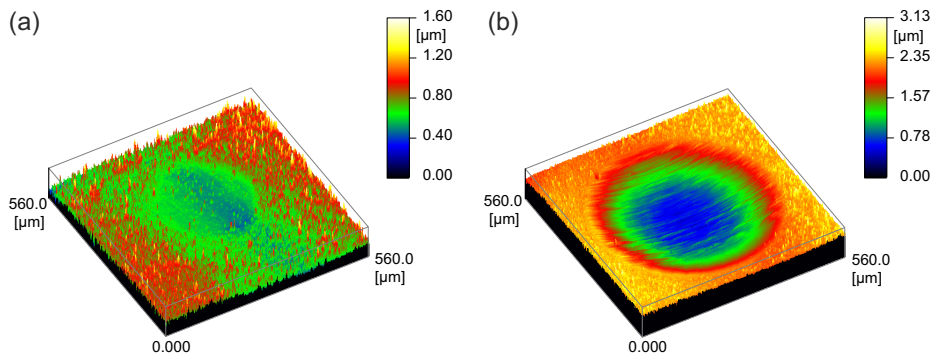
Spitzenstruktur abgebildet wurde.

Die LFM-Reibwerte können nicht direkt mit den in geschmierten SRV-Messungen ermittelten Reibwerten verglichen werden, da sich die Messungen in einigen Aspekten unterscheiden und insbesondere die Verwendung des Schmierstoffs einen großen Einfluss auf das Verhalten der Oberfläche hat.

## 5.5 Hybridisierungszustand der ta-C-Schicht

### 5.5.1 Vorbereitungen: Hochauflösende Mikroskopie von Schichten und Verschleißpartikeln

Es wurden FIB-Lamellen einer ungelaufenen ta-C-Schicht untersucht, um den Ausgangszustand vor der tribologischen Belastung zu analysieren. Zusätzlich wurde ein Versuch mit dem SRV 5 bei Glycerol-Schmierung durchgeführt. Im Bereich der resultierenden Reibspur wurden FIB-Lamellen präpariert und mittels TEM/EELS vermessen. Die SRV-Messung wurde im Linienkontakt durchgeführt, um eine niedrige Pressung darstellen zu können. In Anhang A.5.1 in Abbildung A.30 ist der zugehörige Reibwertverlauf dargestellt (200 N, 100 °C, 20 h). Der finale Spitzenreibwert lag bei 0,009 und somit im Superlubricity-Bereich<sup>x</sup>. Außerdem wurden TMZ-Versuche auf nicht nachbehandelten ta-C-Schichten mit Ölsäure und Glycerol durchgeführt. Jeweils aus einem TMZ-Prüfkörper wurden im Bereich der Reibkalotte FIB-Lamellen präpariert. Aufgrund des hohen Verschleißes bei der Verwendung von Ölsäure (vgl. Abbildung 5.57), wurde der Versuch bei einer niedrigeren Temperatur durchgeführt. Außerdem wurden weniger Messungen als bei Glycerol-Schmierung durchgeführt.



**Abbildung 5.57:** Resultierende Reibkalotten nach Aufnahme der Stribeck-Kurven: (a) bei Glycerol-Schmierung, (b) bei Ölsäure-Schmierung.

Die genauen Betriebsparameter der TMZ-Versuche sind in Tabelle 5.6 zusammengefasst.

**Tabelle 5.6:** Betriebsparameter für die Aufnahme der Stribeck-Kurven (TMZ).

	Glycerol	Ölsäure
Temperatur	120 °C	50 °C
Kraft	30 N	10 N
Kraft effektiv	14,14 N	4,71 N
Anzahl der Durchläufe	40	25

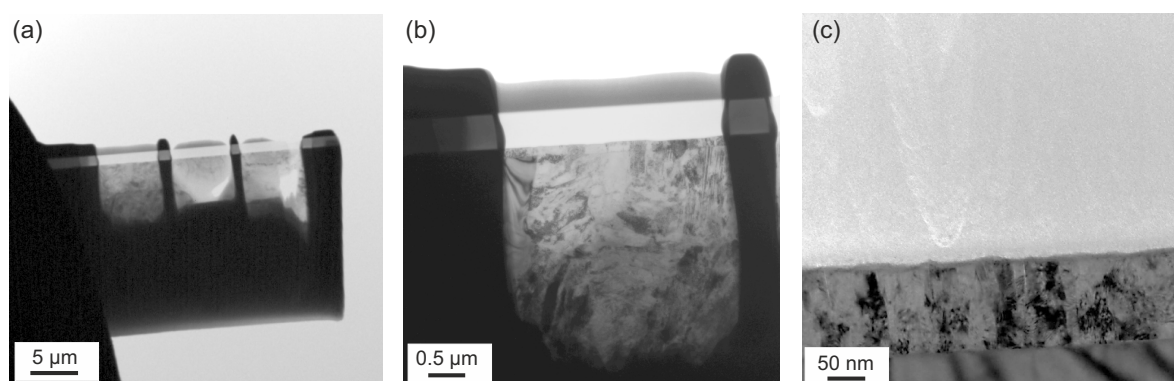
Die resultierenden Stribeck-Kurven waren trotz der modifizierten Betriebsparameter ähnlich wie in Abschnitt 5.3 beschrieben. Die entsprechenden Kurven sind im Anhang in Abschnitt A.5.1 in Abbildung A.31 dargestellt. Die relativ hohen Reibwerte in TMZ-Versuchen im Vergleich zu SRV-Messungen bei der Verwendung von Glycerol als Schmiermittel wurden bereits in Abschnitt 5.3 diskutiert.

<sup>x</sup> In Abschnitt 5.4.1 wurde bei gleichen Parametern ein höherer Reibwert gemessen, allerdings war die Versuchsdauer geringer. Der Unterschied kann zum Teil durch eine höhere Rauheit der dort verwendeten SRV-Proben zurückgeführt werden, wodurch der Einlauf länger dauert.

Während der tribologischen Versuche entstehen Verschleißpartikel, die das weitere tribologische Verhalten beeinflussen können. Deshalb wurden die Partikel mit einem Transmissionselektronenmikroskop untersucht. Für die Analyse des Schmierstoffs auf Verschleißpartikel wurde eine ausreichend große Menge des zu untersuchenden Schmiermittels benötigt. Deshalb wurde der Schmierstoff nach TMZ-Messungen untersucht. Dabei stand ein Volumen von etwa 2 ml für die Schmierstoffanalyse zur Verfügung. Nach den tribologischen Versuchen wurde der Schmierstoff mit einer Pipette aufgenommen. Der Schmierstoff wurde mit Chloroform verdünnt und anschließend wurden die Partikel mit Hilfe eines Ultraschallbades in der Lösung dispergiert. Die entstandene Lösung wurde zentrifugiert und die Partikel auf einem Lacey-Kohlenstofffilm aufgebracht.

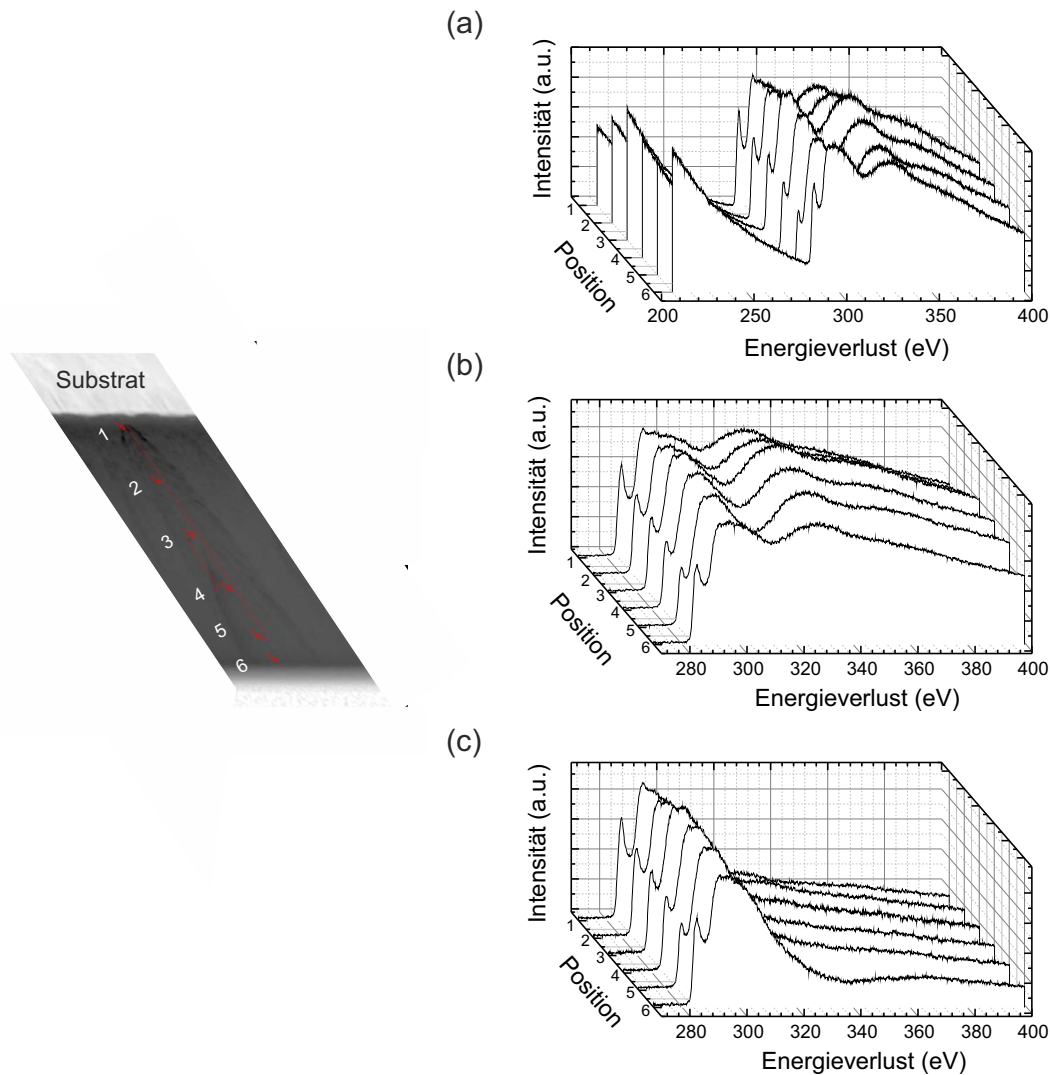
### 5.5.2 Analytik der unbelasteten und der tribologisch belasteten Schicht

Um die Mechanismen, die zu sehr kleinen Reibwerten und dabei zum Teil zu keinem oder sehr hohen Verschleiß führen, besser zu verstehen, wurden die Reibspuren nach tribologischen Versuchen mit Glycerol und Ölsäure mittels EELS auf den Anteil des  $sp^2$ -hybridisierten Kohlenstoffs untersucht. Abbildung 5.58 zeigt das Ergebnis der FIB-Präparation. Im Bereich der Reibspur bzw. aus einer ungelaufenen Schicht wurden FIB-Lamellen präpariert. In der Übersichtsabbildung in (a) sind drei FIB-Lamellen zu erkennen. In (b) ist die Vergrößerung einer Lamelle abgebildet. Im unteren Bereich ist das Gefüge des Stahlsubstrats zu erkennen, worauf eine dünne Chromschicht als Unterbau abgeschieden wurde. Der helle Bereich oberhalb der metallischen Schicht ist die ta-C-Schicht. Darauf wurde während der FIB-Präparation eine Platin/Kohlenstoff-Schutzschicht abgeschieden. In (c) ist eine Vergrößerung dargestellt, in der der Übergang des Stahlsubstrats zur Chromschicht und zur ta-C-Schicht zu erkennen ist. Die verwendete Auswertungssystematik wird in Abbildung 5.59 vorgestellt. In verschiedenen Tiefen der Schicht wurden EELS-Spektren aufgenommen. Aus dem Spektrum konnte der  $sp^2$ -Gehalt berechnet werden. In (a) ist das Spektrum von 200 eV bis 400 eV an verschiedenen Positionen in der Schicht aufgetragen. Im nächsten Schritt wurde der Untergrund von den Rohdaten abgezogen (b). Anschließend wurde eine Entfaltung hinsichtlich Mehrfachstreuung vorgenommen. Aus diesem finalen Spektrum konnte anhand der Peaks (Position und Intensität) die Hybridisierung berechnet werden, wobei hier die im Abschnitt 3.4.6 vorgestellte Zwei-Fenster-Methode verwendet wurde.



**Abbildung 5.58:** Exemplarische Darstellung der Randschicht-Analytik (hier: Ölsäure geschmierte Reibspur).

## 5.5 Hybridisierungszustand der ta-C-Schicht



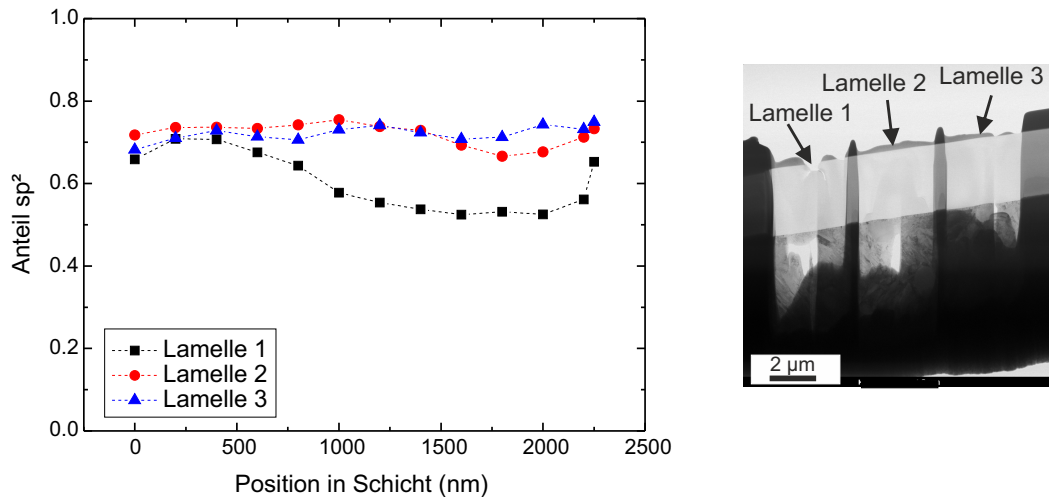
**Abbildung 5.59:** EELS-Spektren an verschiedenen Positionen in einer ta-C-Schicht (hier: Ölsäure geschmierte Reibspur).

Für Vergleichszwecke wurde der erwartete  $sp^3$ -Hybridisierungsanteil angegeben, der sich über die Formel  $sp^3(\%) = E/800 \text{ GPa}$  berechnen lässt, wobei  $E$  der E-Modul ist (Bernd Schultrich, persönliche Mitteilung, August 2016).

### TEM/EELS-Analyse: Ungelaufene ta-C-Schicht

Zunächst wurde eine ungelaufene Schicht mittels TEM/EELS analysiert. Das Ergebnis der EELS-Auswertung ist in Abbildung 5.60 dargestellt. Dort ist für drei Positionen der  $sp^2$ -Gehalt dargestellt. Dieser war für zwei Positionen konstant (Lamelle 2/3). Außerdem zeigten die TEM-Aufnahmen keine strukturellen Veränderungen über die Schichtdicke. Auffällig war jedoch der sehr hohe  $sp^2$ -Gehalt, der bei etwa 70 % bis 75 % lag und damit deutlich über dem erwarteten  $sp^2$ -Gehalt, der auf Basis von E-Modul-Messungen bei 34 % lag. In Lamelle 1 entsprach der  $sp^2$ -Gehalt in den ersten 800 nm der Schicht (0 nm entspricht dem Übergang des Chroms zur ta-C-Schicht) dem  $sp^2$ -Gehalt der Lamellen 2 und 3. Ab etwa 800 nm sank der  $sp^2$ -Gehalt auf etwa 50 %. Abbildung 5.60 zeigt, dass Lamelle 1 während der FIB-Präparation beschädigt wurde. Die Lamelle war im oberen Bereich nicht mehr komplett von der Pt/C-Schicht geschützt und es wurde die ta-C-Schicht zum Teil abgetragen.





**Abbildung 5.60:** Anteil des  $sp^2$ -hybridisierten Kohlenstoffs in drei FIB-Schnitten auf einer ungelaufenen ta-C-Schicht. Der E-Modul der Schicht betrug  $(530 \pm 20)$  GPa, was rechnerisch einem  $sp^3$ -Anteil von 66 % entspricht.

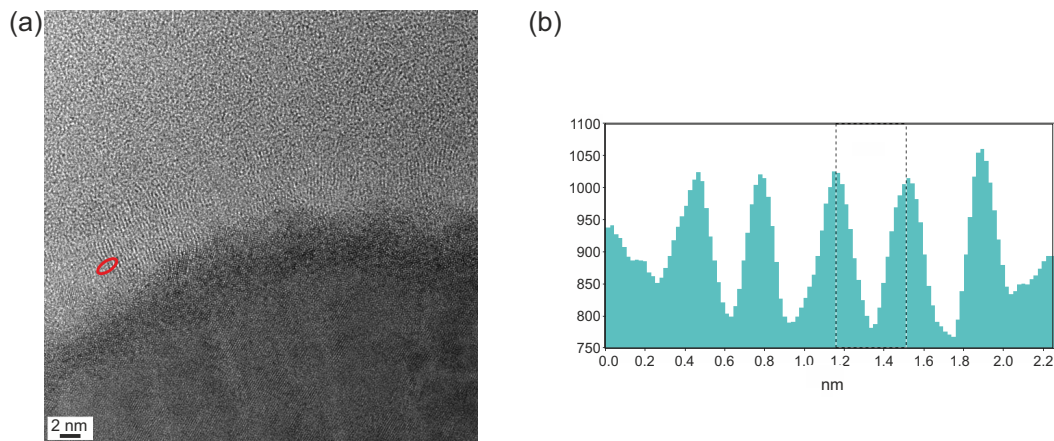
Dies kann einen modifizierten  $sp^2$ -Gehalt erklären, allerdings würde man bei einer Beschädigung von einem Anstieg des  $sp^2$ -Gehalts ausgehen und keine Abnahme erwarten. Trotzdem wird auf Basis der Beobachtungen (Lamelle 2 und 3) von einem homogenen  $sp^2/sp^3$ -Verhältnis ausgegangen, sowohl in vertikaler als auch in horizontaler Ausrichtung. Eine Erklärung für den insgesamt hohen  $sp^2$ -Gehalt der Schicht, ist die FIB-Präparation. Der  $sp^2$ -Gehalt hängt stark von der Dicke der präparierten TEM-Lamellen ab. In Zhang et al. [100] wird der Einfluss der Probendicke für die Berechnung des  $sp^2$ -Gehalts ausführlich diskutiert. Da es im äußeren Bereich der Lamelle zu einer Graphitisierung kommt, weicht der bestimmte  $sp^2$ -Anteil insbesondere für dünne Lamellen stark ab. Die Dicke der Beschädigung ist unabhängig von der tatsächlichen TEM-Lamelle, sodass der Fehler für dickere Lamellen weniger ins Gewicht fällt. Eine Auftragung des  $sp^2$ -Gehalts über die relative Dicke ist in Anhang A.5.1 in Abbildung A.32 dargestellt. Mit Hilfe einer Korrektur der Dicke, konnte für die ungelaufene Schicht der Fehler in der Bestimmung des  $sp^2$ -Hybridisierungsgehalts auf etwa 50 % abgeschätzt werden (danach ermittelter  $sp^2$ -Anteil betrug etwa 47 %). Insgesamt kann deshalb zwar kein exakter  $sp^2/sp^3$ -Gehalt bestimmt werden, aber qualitative Aussagen über den  $sp^2$ -Gehalt sind möglich.

In den ersten Nanometern wächst die Schicht in graphitischen Kristalliten. Die graphitische Struktur zu Beginn des Schichtwachstums ist in Abbildung 5.61 dargestellt. Zum einen ist eine TEM-Aufnahme des Übergangsbereichs der Chrom- zur ta-C-Schicht dargestellt, in dem aufgrund der Strukturierung ein graphitisches Wachstum angenommen werden kann. Dies wird durch die Kontrastanalyse in (b) bestätigt. Da den einzelnen Atomen keine genaue Koordinate zugeordnet werden konnte, wurde der Abstand mittels Schwerpunktsuche bestimmt. Die Kontrastanalyse zur Abstandsbestimmung der Peaks ergab einen Abstand von 0,336 nm, was in etwa mit dem Abstand der Basalebenen in Graphit übereinstimmt, der in der Literatur mit 0,335 nm angegeben wird [58].

#### TEM/EELS-Analyse: Tribologisch beanspruchte ta-C-Schicht

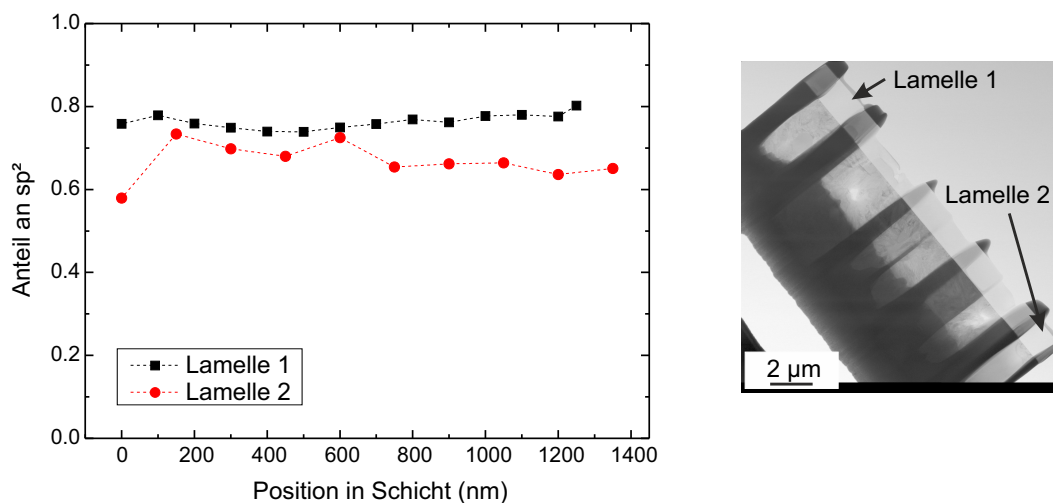
Um Unterschiede der Hybridisierung vor und nach der tribologischen Belastung und Unterschiede von TMZ- zu SRV-Messungen festzustellen, wurde zunächst eine mit Glycerol geschmierte Probe nach einer SRV-Messung analysiert. Der  $sp^2$ -Hybridisierungsanteil war in der Schicht inhomogen, wie in Abbildung 5.62 deutlich wird. Für Lamelle 1 lag der  $sp^2$ -

## 5.5 Hybridisierungszustand der ta-C-Schicht



**Abbildung 5.61:** Übergang der Chrom- zur ta-C-Schicht: (a) TEM-Aufnahme, (b) Kontrastanalyse des rot markierten Bereichs zur Bestimmung des Abstandes der Basalebenen.

Gehalt bei etwa 75 % bis 80 % und war über die Schichtdicke konstant. Für die zweite analysierte Lamelle betrug der  $sp^2$ -Gehalt zwischen 55 % und 75 %. Über die Schichtdicke zeigten sich deutliche Unterschiede im Hybridisierungsgehalt. Der  $sp^2$ -Hybridisierungsanteil der ersten Lamelle lag somit minimal über dem für die ungelaufene Schicht ermittelten  $sp^2$ -Gehalt. Analog zur Beschädigung während der FIB-Präparation scheint es durch die tribologische Belastung zu lokalen Phasenumwandlungen zu kommen, wodurch der  $sp^3$ -Gehalt steigt. Außerdem wurde auf der Oberfläche einer TEM-Lamelle ein Verschleißpartikel de-

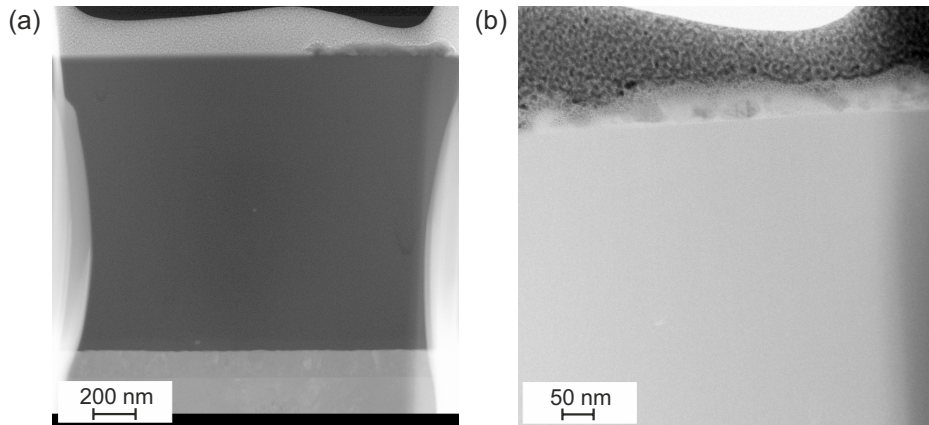


**Abbildung 5.62:** Anteil des  $sp^2$ -hybridisierten Kohlenstoffs in zwei FIB-Schnitten im Bereich der mit Glycerol gelaufenen SRV-Reibspur. Der E-Modul der Schicht betrug  $(530 \pm 20)$  GPa, was rechnerisch einem  $sp^3$ -Anteil von 66 % entspricht.

tektiert (Abbildung 5.63). Aufgrund des Kontrastes wird angenommen, dass dieses Partikel aus Kohlenstoff aufgebaut ist. In diesem Partikel schienen einzelne Verschleißpartikel eingebettet zu sein, die einen Durchmesser von etwa 40 nm bis 50 nm aufwiesen. Insgesamt schien das Partikel amorph zu sein. Dies könnte bedeuten, dass sich lösender Kohlenstoff wieder an der Oberfläche anlagert, da kein tribochemischer Verschleiß des Kohlenstoffs bei Glycerol-Schmierung stattfindet.

Die Analyse der TMZ-Lamelle nach Glycerol-Schmierung ist in Abbildung 5.64 für drei ausgewertete FIB-Lamellen der Reibkalotte dargestellt. In Analogie zur SRV-Reibspur wurde eine inhomogene Verteilung der Hybridisierung detektiert. Bei der ersten untersuchten



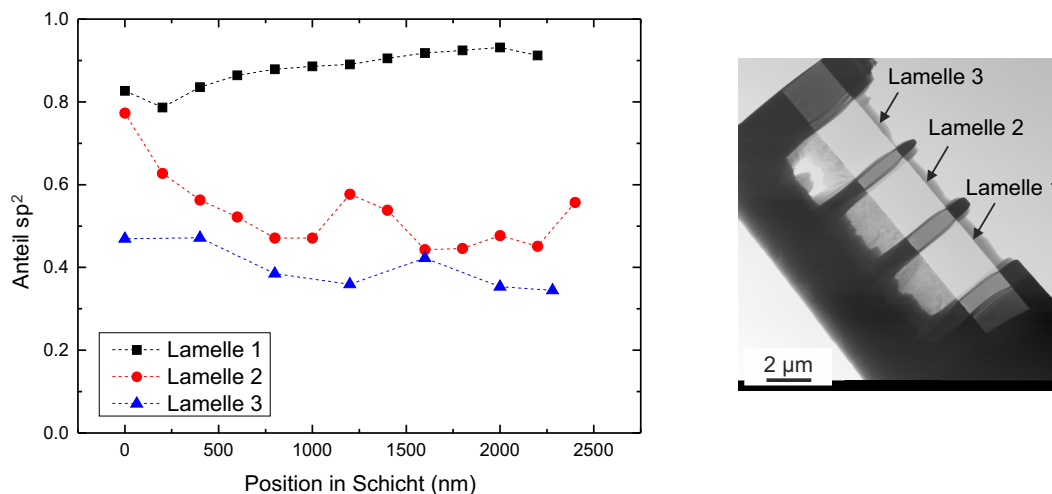


**Abbildung 5.63:** Verschleißpartikel an der Oberfläche einer FIB-Lamelle nach SRV-Versuch bei Glycerol-Schmierung.

Lamelle lag der  $sp^2$ -Anteil bei über 80 %. Lokal waren helle Bildkontraste in der Schicht erkennbar, die auf Änderungen in der Struktur bzw. Dichte hinweisen (vgl. Abbildung 5.58 (c)) und als "Tannenbaumstruktur" bezeichnet werden können (engl. "tree-like structures" [35]). In Richtung Oberfläche kam es zu einer Verbreiterung der Struktur.

Das Auftreten von Tannenbaumstrukturen wurde ähnlich in Joly-Pottuz et al. [35] beschrieben. Dort wird das Auftreten der Strukturen auf die tribologische Beanspruchung zurückgeführt.

Lediglich im Abstand von etwa 200 nm zum Substrat lag der  $sp^2$ -Gehalt minimal unter 80 %. Auffällig ist, dass diese Messstelle in der Nähe der Spitze einer "Tannenbaumstruktur" lag. In der zweiten Lamelle war der  $sp^2$ -Gehalt insgesamt niedriger. In der Nähe des Substrats lag er bei etwa 80 % und sank bis 1  $\mu\text{m}$  auf etwa 45 % ab. Dann stieg er auf etwa 60 %, sank auf 45 % und lag zuletzt in der Nähe der Oberfläche bei ca. 55 %. An der dritten Messstelle war der  $sp^2$ -Gehalt durchgängig unter 50 % und in Oberflächennähe sogar nur noch bei etwa 35 %. Die Schicht sollte bei einem E-Modul von  $(690 \pm 20)$  GPa einen  $sp^3$ -Gehalt von etwa 86 % aufweisen (höherer  $sp^3$ -Anteil als bei der ungelaufenen Probe und bei der in der SRV-Messung verwendeten Schicht).



**Abbildung 5.64:** Anteil des  $sp^2$ -hybridisierten Kohlenstoffs in drei FIB-Lamellen im Bereich der TMZ-Reibkalotte bei Schmierung mit Glycerol. Der E-Modul der Schicht betrug  $(690 \pm 20)$  GPa, was rechnerisch einem  $sp^3$ -Anteil von 86 % entspricht.

## 5.5 Hybridisierungszustand der ta-C-Schicht

Es ist also auffällig, dass auch hier der  $sp^2$ -Gehalt insgesamt deutlich höher lag als zu erwarten. Die beobachteten lokalen Strukturänderungen und die damit verbundenen Hybridisierungsunterschiede wurden bei der ungelaufenen Schicht nicht beobachtet, sodass diese auf die tribologische Belastung und nicht auf das Schichtwachstum zurückzuführen sind. Dabei lassen sich geringe Schwankungen des  $sp^2$ -Anteils mit einer leicht variierenden Lamellendicke erklären. Wie in Joly-Pottuz et al. dargestellt, erlaubt die Selbstanpassung der Schicht, die bei der tribologischen Belastung auftretende Scherung abzufangen, ohne zu einer Delamination zu führen [35]. Die Beobachtung eines zunehmenden  $sp^3$ -Anteils während der tribologischen Belastung widerspricht der Erwartung.

Abbildung 5.65 zeigt die Analyse der FIB-Lamellen der mit Ölsäure gelaufenen Reibspur. In diesem Fall war der Gehalt des  $sp^2$ -hybridisierten Kohlenstoffs in den Lamellen ähnlich. In Substratnähe wurde ein  $sp^2$ -Hybridisierungsanteil von 80 % bis 85 % nachgewiesen. Der  $sp^3$ -Gehalt stieg in Richtung Schichtoberfläche an, wobei der minimale  $sp^2$ -Anteil bei etwa 55 % lag (400 nm). In Oberflächennähe lag der  $sp^2$ -Anteil mit etwa 75 % höher. Dies deutet auf einen tribologisch induzierten dritten Körper in Form einer a-C-Schicht niedriger Scherfestigkeit hin. In MD-Simulationen wurde die Bildung einer a-C-Schicht bei ta-C-Asperiten-Kollisionen beobachtet [86], da die a-C-Konfiguration energetisch günstiger als die ta-C-Konfiguration ist [9, 93]. Diese a-C-Schichten könnten für den hohen Verschleiß verantwortlich sein (vgl. Kunze et al. [37]).

Die bereits erwähnten Tannenbaumstrukturen wurden zwar in der Ölsäure geschmierten TMZ-Kalotte detektiert, allerdings wurde keine Variation des  $sp^2/sp^3$ -Verhältnisses für die drei analysierten Lamellen beobachtet. Diese Strukturen wurden bei Glycerol-Schmierung als Ursache für den kaum nachweisbaren Verschleiß angeführt (Selbstanpassung der Schicht). Eventuell wurde zufälligerweise außerhalb der Struktur gemessen, was auf eine niedrigere Dichte der Tannenbaumstrukturen hindeuten könnte. Der Anstieg des  $sp^2$ -Gehalts an der Oberfläche, der für die Glycerol-Schmierung nicht beobachtet wurde, kann darauf zurückzuführen sein, dass die Dicke der durch Phasenumwandlung entstandenen Schicht bei Ölsäure-Schmierung deutlich höher war. Eine Ursache könnte die Reaktivität der Ölsäure sein, während bei Glycerol-Schmierung eine Hydroxylierung der Oberfläche stattfindet und die niedrige Reibung zum Teil auf niederenergetische Wechselwirkung der terminierten Oberfläche und der Schmierstoffmoleküle zurückführbar ist. Möglicherweise entstehen bei Ölsäure-Schmierung auf der Kohlenstoffoberfläche Carbynyketten, die bei Kontakt mit Sauerstoff schnell degradieren und bei der Oxidation zu  $CO_2$ -Molekülen reagieren (vgl. Moras et al. [172]). Dies wird in Abschnitt 5.5.3 diskutiert.

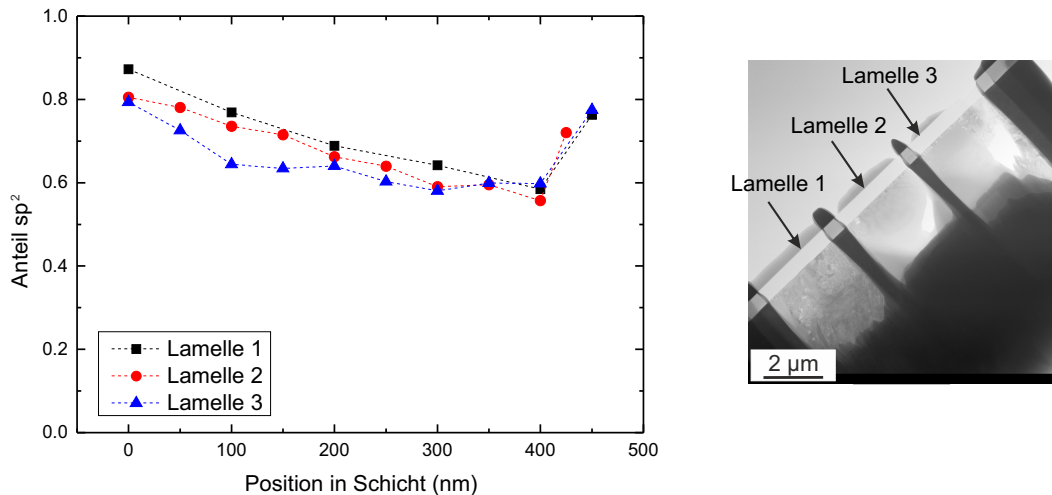
---

### 5.5.3 Hochauflösende Mikroskopie von Verschleißpartikeln

---

Exemplarische TEM-Aufnahmen von Verschleißpartikeln bei Verwendung von Glycerol sind in Abbildung 5.66 dargestellt. Die ersten drei Bilder (a-c) zeigen komplette Verschleißpartikel, während die Bilder (d-f) weitere Vergrößerungen der entsprechenden Partikel zeigen.

In Abbildung 5.66 (a) ist ein amorphes Partikel abgebildet, was strukturell in der Vergrößerung in (d) deutlich wird. In (b) ist ein parakristallines Partikel abgebildet. In der Vergrößerung in (e) ist die Parakristallinität deutlich zu erkennen. In einzelnen Bereichen ist eine Fernordnung zu erkennen, jedoch sind große Bereiche amorph. In (c) ist eine Agglomeration von Verschleißpartikeln abgebildet. Strukturell gibt es in der Agglomeration amorphe, parakristalline sowie kristalline Bereiche. In (f) ist die zum Teil kristalline Struktur erkennbar. Es wurden auch rein kristalline Partikel nachgewiesen, die im Anhang A.5.1 in Abbildung A.33 dargestellt und auf den Gegenkörperverschleiß zurückzuführen sind. Amorphe sowie parakristalline Partikel sind auf den Verschleiß der DLC-Schicht zurück-



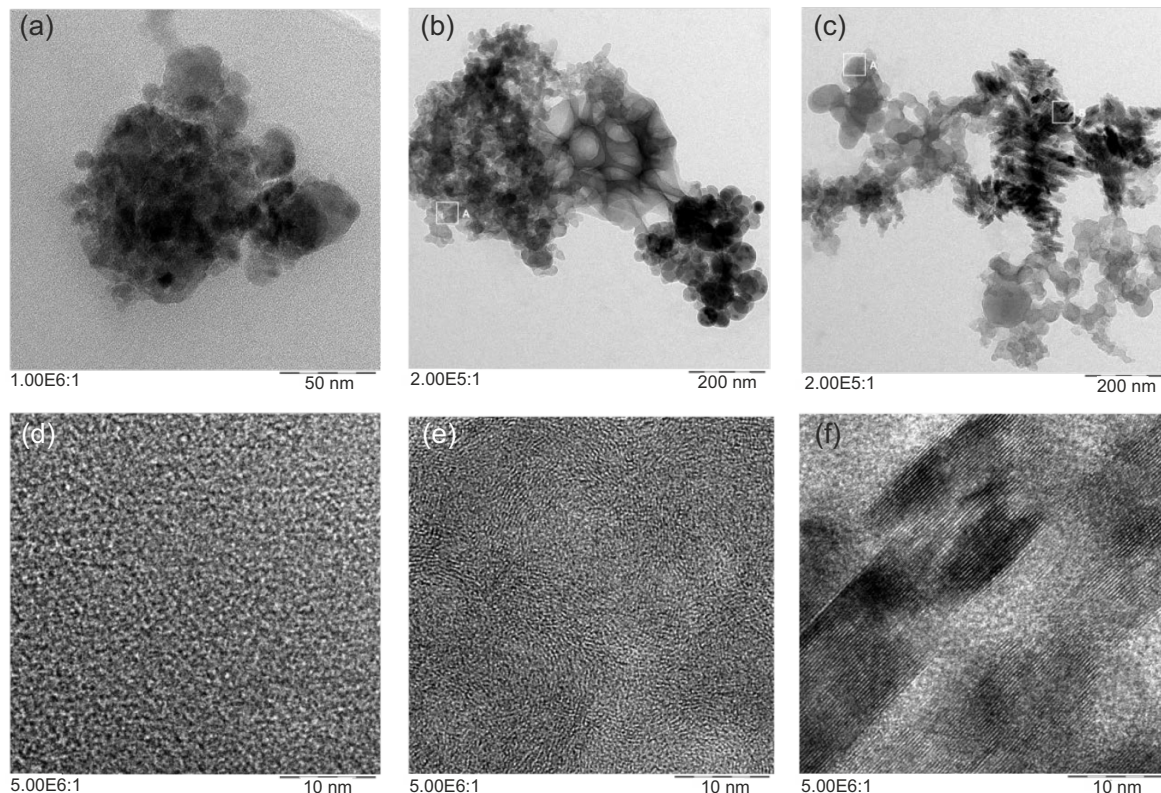
**Abbildung 5.65:** Anteil des  $sp^2$ -hybridisierten Kohlenstoffs in drei FIB-Lamellen im Bereich der TMZ-Reibkalotte bei Schmierung mit Ölsäure. Der E-Modul der Schicht betrug  $(690 \pm 20)$  GPa, was rechnerisch einem  $sp^3$ -Anteil von 86 % entspricht.

zuführen. Aufgrund der geringen Größe von einzelnen Verschleißpartikeln und der Oberflächenenergie kam es zu einer Agglomeration von Partikeln. Die Analyse ergab für die kristallinen Verschleißpartikel eine Größe von bis zu  $1 \mu\text{m}$  und für die amorphen und parakristallinen Partikel eine Größe von bis zu  $4 \mu\text{m}$ , die jedoch elektronentransparent waren. Die detektierten Verschleißpartikel sind auf den Abtrag der Asperiten an der Oberfläche zurückzuführen.

Eventuell wirken die Verschleißpartikel wie Nano-Kugellager. In der Literatur wurde bereits die reibungsreduzierende Wirkung von zugesetzten Diamant-Nanopartikeln gezeigt, die durch eine gute Tragfähigkeit gekennzeichnet waren [173]. Insbesondere mit einer Lösung von Diamant-Nanopartikeln in Glycerol konnten Reibwerte im Superlubricity-Bereich erzielt werden [174]. Dies wird durch die Anlagerung von Hydroxylgruppen an der Oberfläche erklärt. Als Grund- und Gegenkörper wurden Stahlproben mit oxidierte Oberfläche angenommen, die ebenfalls von einem Wasserstofffilm bedeckt waren. Durch die terminierten Nanopartikel und die terminierte Stahloberfläche kam es zur Bildung von Wasserstoffbrückenbindungen und ein direkter Kontakt von Partikeln und Substraten konnte verhindert werden. Durch das Auftreten von Rollreibung kann so die Reibung reduziert werden. In unserem Versuch wurden zwar keine Diamant-Nanopartikel verwendet, jedoch kann es durch die tribologische Beanspruchung zum Abtrag des Kohlenstoffs kommen, wodurch terminierte Partikel entstehen können, die ebenfalls einen direkten Kontakt von Grund- und Gegenkörper verhindern können. Dies kann, in Ergänzung zur Hydroxylierung, für niedrige Reibung sorgen und weiteren Verschleiß verhindern.

Im Gegensatz zur Analyse des Glycerols wurden nach Ölsäure-Schmierung zwei Analysen durchgeführt, da in der ersten Ölsäureanalyse keine amorphen oder parakristallinen Partikel nachgewiesen werden konnten, obwohl das Verschleißvolumen bei Ölsäure-Schmierung deutlich größer war (vgl. Abbildung 5.57). Das DLC-Verschleißvolumen kann anhand der Kalotte berechnet werden und betrug  $3,188 \cdot 10^{-4} \text{ mm}^3$ . Eine Erklärungsmöglichkeit ist die chemische Reaktion der Ölsäure mit dem Kohlenstoff der DLC-Schicht, sodass keine amorphen Kohlenstoffpartikel nachweisbar waren. In Moras et al. [172] wird beispielsweise die Bildung von Kohlenstoffdioxid in Folge der Oxidation des Kohlenstoffs der ta-C-Schicht als mögliche Erklärung für den Verschleiß von Kohlenstoff angeführt. Würde dieser Mechanismus auftreten, wäre der Kohlenstoff nicht mehr nachweisbar. Außerdem

## 5.5 Hybridisierungszustand der ta-C-Schicht

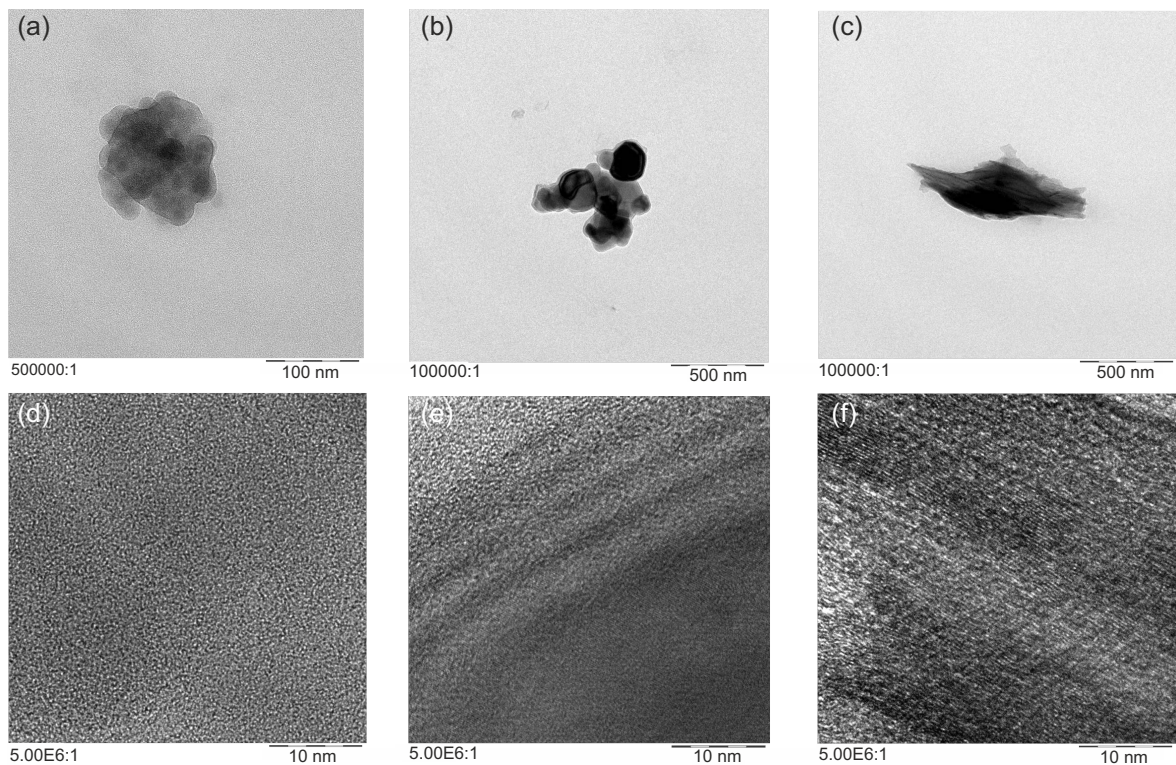


**Abbildung 5.66:** TEM-Aufnahmen von Verschleißpartikeln bei Verwendung von Glycerol: (a) Amorphes Partikel, (b) Amorphes, teils parakristallines Partikel, (c) Agglomeration von amorphen, parakristallinen und kristallinen Partikeln, (d) Vergrößerung eines amorphen Partikels, (e) Vergrößerung eines parakristallinen Partikels, (f) Vergrößerung eines kristallinen Bereichs.

ist eine Polymerisation der Ölsäure möglich. Moseler et al. konnten in Molekular-Dynamik-Simulationen beobachten, dass durch Kohlenwasserstoffpartikel (Polymer/Verschleißpartikel) niedrige Reibwerte möglich sind (Michael Moseler, persönliche Kommunikation, Juni 2016). Außerdem wurde während der Roll-/Gleitbewegung eine Phasenumwandlung der ta-C-Schichten beobachtet, was die EELS-Messung der Schicht, mit einem hohen Anteil des  $sp^2$ -hybridisierten Kohlenstoffs, erklären könnte. Die Polymerisation könnte außerdem zur Bildung sehr großer Partikel führen, die nicht im Schmierstoff in der Schwebe gehalten werden, sondern am Gegenkörper oder an den Probeplättchen anlagern, sodass sich diese nicht im analysierten Schmierstoff befanden. Auch Unterschiede in der Passivierung der Verschleißpartikel mit Hydroxylgruppen oder Kohlenwasserstofffragmenten könnte die Schwierigkeit des Nachweises kohlenstoffbasierter Verschleißpartikel in Ölsäure erklären. Um auszuschließen, dass aufgrund der Präparation des Schmierstoffs die Partikel nicht mit analysiert wurden, erfolgte ein Wiederholungsversuch, in dem erneut der Ölsäureschmierstoff nach dem Versuch analysiert wurde.

In der zweiten Analyse wurden neben kristallinen Verschleißpartikeln auch amorphe Partikel nachgewiesen. In Abbildung 5.67 sind exemplarisch kohlenstoffhaltige Verschleißpartikel aus der zweiten Ölsäureprobe dargestellt. Zum einen die ganzen Partikel (a-c) und zum anderen vergrößerte Ausschnitte (d-f) zur Strukturaufklärung. In (a) ist ein amorphes Verschleißpartikel, der aus der verschlissenen Schicht stammt. In (b) ist eine Agglomeration von amorphen Verschleißpartikeln dargestellt, die vermutlich auf die hohe Oberflächenenergie von den ursprünglich kleineren Partikeln zurückzuführen ist. MD-Simulationen zeigen die reibungsreduzierende Wirkung von polymerisierten a-C:H oder a-C-Partikeln





**Abbildung 5.67:** TEM-Aufnahmen von Verschleißpartikeln in Ölsäure: (a-c) komplette Partikel, (d-f) Ausschnitte von den Verschleißpartikeln in größerer Auflösung.

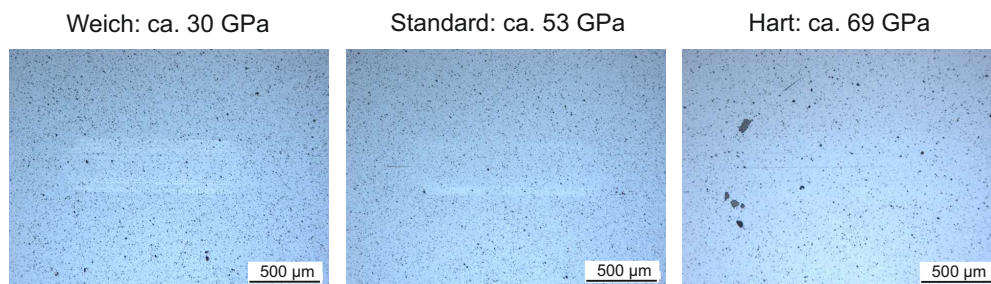
(Michael Moseler, persönliche Kommunikation, Juni 2016). Damit wäre die niedrige Reibung, trotz des hohen Verschleißes, bei Ölsäure-Schmierung erklärbar. Durch die Partikel wird ein rollreibungsähnlicher Zustand erreicht, allerdings könnten die Partikel aufgrund der Reaktivität Teile der Schicht lösen und zu Verschleiß führen. In (c) ist ein graphitisches Verschleißpartikel dargestellt, dessen Ursprung nicht abschließend aufgeklärt werden konnte, sodass nur Vermutungen möglich sind. Zum einen kann es in Folge der tribologischen Belastung zu einer Graphitisierung des amorphen Kohlenstoffs kommen. Der Literatur kann entnommen werden, dass bei dem Aufeinandertreffen zweier ta-C-Asperiten eine a-C-Schicht in Oberflächennähe entsteht, sodass der  $sp^2$ -Anteil deutlich steigt. Allerdings erklärt dies nicht die kristalline Struktur, da die Struktur gemäß Simulationen amorph ist. Der Versuch wurde bis zur kompletten Schichtabtragung auf einem der TMZ-Prüfkörper durchgeführt. Dadurch kam es auch zum Verschleiß der ersten Nanometer der Schicht, welche zunächst graphitisch wächst (siehe Abschnitt 5.5.2). Allerdings erklärt dies nicht die Größe des graphitischen Partikels, da dieser einige 100 nm groß war, während die graphitische Zwischenschicht beim Wachstum der ta-C-Schicht wenige Nanometer betrug. Ohne die Entstehung des Partikels genau aufklären zu können, können auch graphitische Verschleißpartikel die Reibung reduzieren (vgl. Huang et al. [175]). In der Ölsäureprobe wurden ebenfalls kristalline Verschleißpartikel nachgewiesen, die zum Teil dem Gegenkörperverschleiß zuzuordnen waren. Allerdings zeigte eine entsprechende EDX-Analyse einzelner Partikel, dass zum Teil Blei-, Gold- und Palladium-Partikel nachgewiesen wurden, die auf eine Verunreinigung des Transmissionselektronenmikroskops zurückzuführen waren. Kristalline Verschleißpartikel bei Ölsäure-Schmierung sind exemplarisch im Anhang A.5.1 in Abbildung A.33 dargestellt.

## 5.5 Hybridisierungszustand der ta-C-Schicht

### 5.5.4 Variation des $sp^2/sp^3$ -Anteils der ta-C-Schicht

Es wurden die Auswirkungen des  $sp^2/sp^3$ -Verhältnisses der ta-C-Schichten auf das tribologische Verhalten untersucht. Die Härte wurde im Beschichtungsprozess über die Ionen-Spannung eingestellt (Bias-Spannung). Die Schichten wurden vor Versuchsbeginn geläppt, um den Einfluss unterschiedlicher Oberflächenrauigkeiten zu eliminieren. Nach dem Läppprozess lagen die Oberflächenrauheitskennwerte der untersuchten Proben im Mittel bei  $S_a=(0,042 \pm 0,004) \mu\text{m}$  und  $S_q=(0,075 \pm 0,008) \mu\text{m}$  (Cut-Off:  $250 \mu\text{m}$ ), sodass ausgeschlossen werden kann, dass unterschiedliche tribologische Beobachtungen auf unterschiedliche initiale Rauheiten zurückzuführen sind. Die Schichthaftung lag für die untersuchten Schichten in der Schichthaftungsklasse HF2 (vgl. Abbildung A.34).

Die Versuchszeit belief sich auf 15 h bei  $100^\circ\text{C}$  und 50 N mit einer 100Cr6-Kugel mit 10 mm Durchmesser. Als Schmiermittel wurde Glycerol verwendet. Für die untersuchten Systeme wurde kein Volumenverschleiß der Schicht beobachtet, wobei der Gegenkörper im Versuch abflachte<sup>xi</sup>. Auf den Mikroskopaufnahmen sind die Reibspuren an einem veränderten Kontrast zu erkennen (vgl. Abbildung 5.68). Zum Teil wurde eine leichte Riefenbildung im Bereich der Reibspur beobachtet, die jedoch unabhängig von der Schichthärte war.



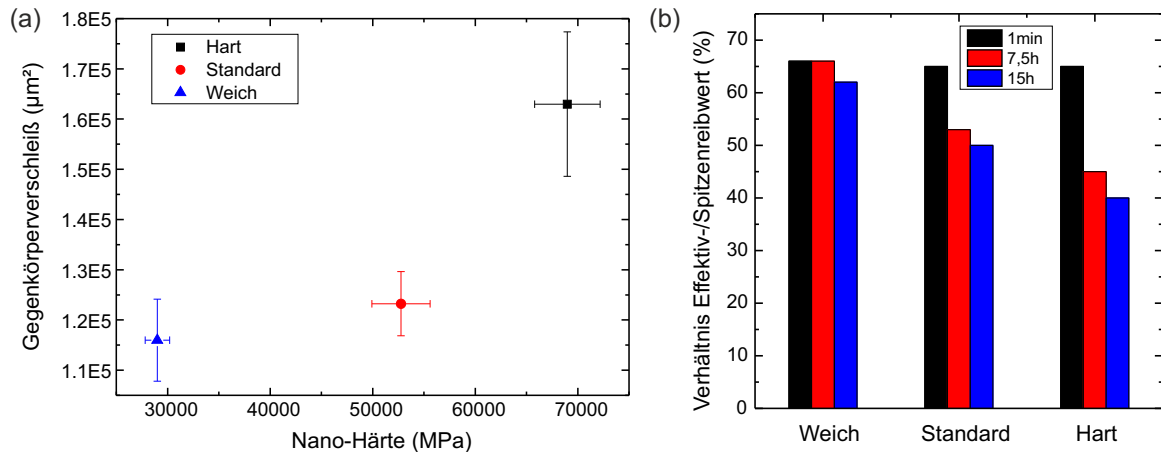
**Abbildung 5.68:** Mikroskopaufnahmen nach SRV-Tests bei Glycerol-Schmierung auf ta-C-Schichten unterschiedlicher Nanohärte.

Der Gegenkörperverschleiß wurde vermessen und ist in Abbildung 5.69 (a) zusammen mit der Nanohärte dargestellt. Die finale Auflagefläche der Kugel wurde auf Basis von Mikroskopaufnahmen vermessen und als Maß für den Gegenkörperverschleiß verwendet. Die Nanohärte wurde mittels Nanoindentation bestimmt. Die gemessene Nanohärte wies für die härteren Schichten eine höhere Standardabweichung auf als für die weichere ta-C-Variante. Eine höhere Standardabweichung der Nanohärte wird in der Regel auf raueren Oberflächen gemessen. Da die Rauheit der Schichten für die drei Varianten in einer Größenordnung lag, ist die höhere Standardabweichung vermutlich auf eine inhomogenere Härteverteilung über die Probenoberfläche zurückzuführen. Dies ist durch eine inhomogene Verteilung von  $sp^2/sp^3$ -Clustern und eingebettete Droplets zu begründen.

Der abrasive Verschleiß des Gegenkörpers hing stark von der Schichthärte ab und war insbesondere für die harte Schicht deutlich höher als für die weicheren Schichten. Dies ist auf die niedrigere Härte der Stahlkugel im Vergleich zur ta-C-Schicht zurückzuführen bzw. auf den größeren Härteunterschied von der ta-C-Schichtvariante zur Stahlkugel. Die Beobachtung eines höheren Gegenkörperverschleißes für härtere Schichten wurde auch von Yamamoto et al. [176] für wasserstoffhaltige DLC-Schichten berichtet, wenn Stahl als Gegenkörpermateriale verwendet wurde.

Die Reibwerte nach 1 min, 7,5 h und 15 h sind in Abbildung 5.70 dargestellt, wobei neben den Spitzenreibwerten auch die aus dem HRA-Signal berechneten Effektivreibwerte dargestellt sind. Die dargestellten Werte sind gemittelt aus mindestens vier Versuchsdurchläu-

<sup>xi</sup> Finale Pressungen: 433 MPa (Weich), 410 MPa (Standard), 308 MPa (Hart).



**Abbildung 5.69:** (a) Nanohärte und Gegenkörperverschleiß der untersuchten Schichten, (b) Verhältnis von Effektiv- und Spitzenreibungswert.

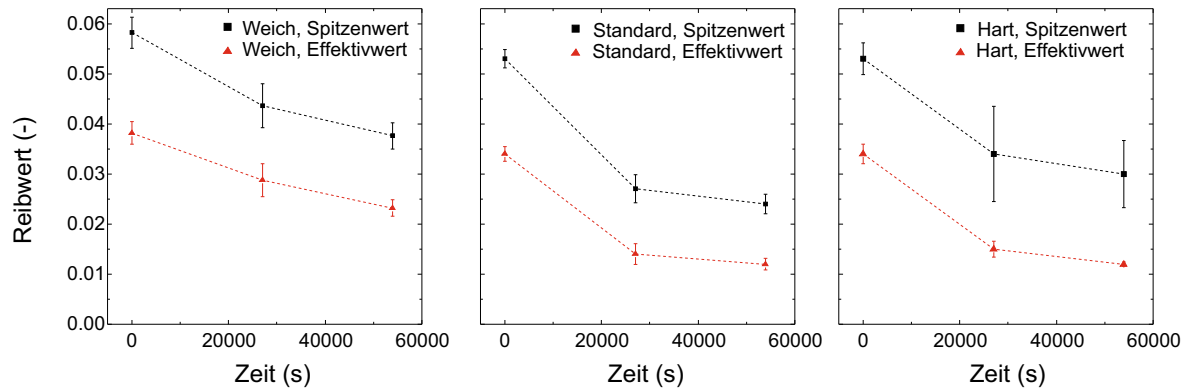
fen. Zusätzlich ist die resultierende Standardabweichung dargestellt. Zu Versuchsbeginn waren die Reibwerte (Spitzenwert und Effektivreibungswert) für die untersuchten Varianten ähnlich. Der Spitzenreibungswert war nach 7,5 h bzw. 15 h für die weiche Schichtvariante am höchsten. Die niedrigsten Spitzenreibungswerte wurden auf der Standardschicht gemessen. Die Effektivreibungswerte waren nach 7,5 h bzw. 15 h für die Standardschicht und für die harte Schichtvariante gleich hoch. Eine sinkende Reibung mit steigender Härte kann dadurch erklärt werden, dass in härteren Materialien weniger Gitterschwingungen (Phononen) angeregt werden. Die Erzeugung von Phononen führt zu einem Energieverlust in Form von Wärme. Dies kann die Beobachtung der höheren Reibwerte auf der weichen Schicht erklären. Allerdings hängt das Reibwertniveau von vielen Einflussfaktoren ab, wodurch in diesen Untersuchungen die Reibwerte auf der Standard- und der harten Schichtvariante sehr nah beieinander lagen. So wurde die Rauheit zwar optisch mittels Konfokalmikroskopie vermessen, jedoch nicht mittels Rasterkraftmikroskopie, sodass im Nanometerbereich Rauheitsunterschiede möglich sind, die nicht mittels Konfokalmikroskopie nachweisbar waren. Somit wäre der geringfügig höhere Reibwert auf der harten Schichtvariante gegenüber der Standardschicht durch eine Überlagerung von verschiedenen Effekten zu erklären.

Um eine Aussage zu dem Signalverlauf zu machen, wurde das Verhältnis von Effektiv- zu Spitzenreibungswert berechnet. Die Ergebnisse sind in Abbildung 5.69 (b) dargestellt. Zu Beginn waren die Verhältnisse von Effektiv- zu Spitzenreibungswert gleich und lagen bei etwa 65 %. Im Laufe des Versuchs stieg die Abweichung der beiden Werte. Für die härtere Schicht war der Unterschied am größten. Am Versuchsende betrug der Effektivreibungswert nur noch 40 % des Spitzenreibungswerts. Für die weiche Schicht betrug der Effektivreibungswert nach einer Stunde immer noch über 60 % des Spitzenreibungswerts. Das bedeutet, dass das System für härtere Schichtvarianten, im Vergleich zum gesamten Reibwertverlauf einer Periode, ein größeres Losbrechmoment aufwies. Allerdings zeigte das HRA-Signal bei Glycerol-Schmierung kein ausgeprägtes Losbrechmoment (vgl. Abschnitt 5.3, Abbildung 5.5), bzw. der höchste Reibwert lag nicht direkt in den Umkehrpunkten. Das System kam für die harte Schichtvariante allerdings weiter in die Mischreibung, in der geringere Reibwerte beobachtet werden als im Bereich der Festkörper- und Grenzreibung. Dies ist auf den hohen Gegenkörperverschleiß zurückzuführen und auf die aufgrund der vergrößerten Kontaktfläche kleinere resultierende Pressung, wodurch das System bereits für kleinere Geschwindigkeiten in den Bereich der Mischreibung kommt.

Azmmi et al. [14] berichten ebenfalls von einer Härteabhängigkeit der tribologischen Eigenschaften von DLC-Schichten (nicht näher definiert) bei Schmierung mit einem Basisöl ohne



## 5.5 Hybridisierungszustand der ta-C-Schicht



**Abbildung 5.70:** Reibwerte für drei verschiedene ta-C-Schichten (Härtevariation) über die Zeit.

Additivierung. Es wurde eine abnehmende Grenzreibung für härtere Schichten beobachtet. Auch in Mabuchi et al. [127] sind die Reibwerte bei Schmierung mit Glycerol-Monooleat auf härteren wasserstofffreien DLC-Schichten im Vergleich zu weicheren Schichtvarianten niedriger. Dies entspricht der Tendenz zu niedrigeren Reibwerten für härtere Schichten bei Glycerol-Schmierung. Zusätzlich konnte durch die Auswertung der HRA-Signale gezeigt werden, dass für härtere Schichten auch der effektive Reibwert niedriger ist, wobei dies auf den hohen Gegenkörperverschleiß zurückzuführen ist. Aufgrund des geringen Verschleißes bei Glycerol-Schmierung ist keine Aussage zur Härteabhängigkeit des Schichtverschleißes möglich. Zusätzlich wurde ein Stichversuch bei Ölsäure-Schmierung durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Anhang A.5.2 dargestellt.

---

## 6 Zusammenfassung und Ausblick

---

Auf DLC-Schichten werden immer wieder widersprüchliche tribologische Beobachtungen gemacht [54], was in der Arbeit auch für ta-C-Schichten der Fall war. Insbesondere zeigte sich die Schwierigkeit, einzelne Einflussfaktoren wie Schichtstruktur, Betriebsparameter und Umgebungsbedingungen isoliert zu betrachten.

Tribologische Untersuchungen mit mehrwertigen Alkoholen konnten zeigen, dass auch mit Ethylenglykol und DL-Threitol, neben dem in der Literatur oft verwendeten Glycerol, verschleißarme<sup>i</sup> Reibungsprozesse auf ta-C-Schichten möglich sind und niedrige Reibwerte erzielt werden können. Bei Ethylenglykol-Schmierung wurde beobachtet, dass der Reibwert nach einer Einlaufphase spontan abfiel. Dieser Reibwertabfall wurde in der Arbeit genutzt, um den Zustand der Schichten vor und nach dem Abfall zu untersuchen. Dabei konnte gezeigt werden, dass sich die Rauigkeit auf Basis von konfokalmikroskopischen Aufnahmen nicht änderte, aber mittels AFM eine minimale Abnahme der Rauigkeit beobachtet wurde (vgl. Abschnitt 5.3.1). Da diese Änderung jedoch minimal war, kann dies nicht die Hauptursache für den Reibwertabfall sein. Der Gegenkörper flachte in den Versuchen ab, sodass die Pressung in den Versuchen abnahm. Ab einer gewissen Pressung wurde kein weiterer Verschleiß beobachtet (etwa 30 min nach dem Reibwertabfall). Die Pressung korrelierte somit nicht mit den Reibwertniveaus, bzw. erst ab einer Grenzpressung konnten sehr niedrige Reibwerte erreicht werden. Umölversuche zeigten, dass eine potentielle Degradierung des Schmiermittels keinen Einfluss hatte. Bei einem Neustart mit einem neuen Gegenkörper konnte in einer bereits verwendeten Reibspur kein Reibungsvorteil erzielt werden. Allerdings wurde bei der Wiederverwendung des bereits genutzten Gegenkörpers gezeigt, dass bereits nach einem kurzen Einlauf ein niedriger Reibwert erzielt werden konnte. In einem Versuch stieg der Reibwert jedoch kurz nach dem Erreichen des niedrigen Reibwertniveaus wieder an, was ebenfalls darauf hindeutet, dass zumindest die Pressung alleine nicht die Ursache für den Reibwertabfall sein kann. Vielmehr deutet dies auf eine Anlagerung auf dem Gegenkörper hin, der beim Gleiten über die DLC-Schicht für niedrige Reibung sorgt. Insgesamt konnte gezeigt werden, dass die Länge der Kohlenstoffkette und die Anzahl an Hydroxylgruppen keine zusätzliche Reibungsreduzierung bewirkten, wenn bei den verwendeten Betriebsparametern gemessen wurde.

Bei Schmierung mit Ethylenglykol und Glycerol wurde nach dem Versuch rund um die Reibspur eine Anlagerung von Eisen und Eisenoxid (Gegenkörperverschleiß) sowie von Schmierstofffragmenten beobachtet. Bei DL-Threitol-Schmierung war keine Anlagerung des Gegenkörperverschleißes rund um die Reibspur zu erkennen. Vermutlich können die Verschleißpartikel durch die höhere Anzahl an polaren Hydroxylgruppen in DL-Threitol besser in der Schwebe gehalten werden.

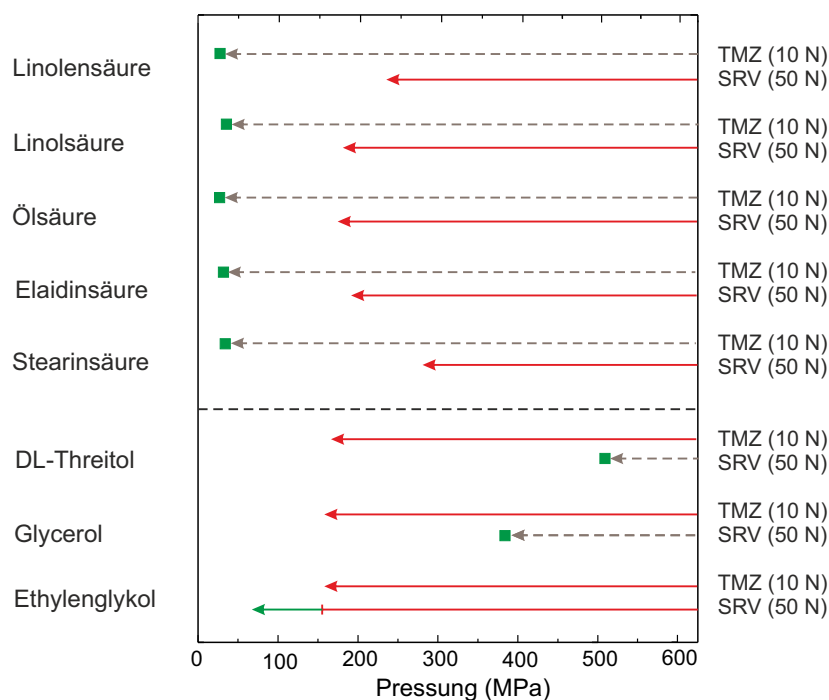
Tribologische Untersuchungen mit C18-Fettsäuren zeigten für alle untersuchten Fettsäuren ein hohes Verschleißvolumen, wobei der Verschleiß bei Schmierung mit der gesättigten Stearinsäure geringer war als bei Schmierung mit ungesättigten Fettsäuren. Auch bei einer trans-Konfiguration der Fettsäure (Elaidinsäure) wurde ein etwas reduzierter Verschleiß beobachtet. Dies ist auf räumliche Effekte zurückzuführen, da sich geradlinige C18-Fettsäuren besser in geordneten Strukturen an der Oberfläche anordnen und Reibung sowie Verschleiß reduzieren können. Allerdings war der Unterschied im Verschleiß nicht so groß, wie auf

---

<sup>i</sup> Verschleiß bezogen auf die Schicht.

Stahl, a-C:H und Diamant. Auf diesen Materialien wurde bei Stearin- und Elaidinsäure-Schmierung nur ein minimaler Verschleiß beobachtet.

Unterschiedliche Beobachtungen in TMZ- und SRV-Versuchen konnten zum Teil auf unterschiedliche Pressungen zurückgeführt werden. Abbildung 6.1 fasst diesbezüglich die Ergebnisse des Schmierstoff-Screenings zusammen. Die Pressung hat einen großen Ein-



**Abbildung 6.1:** Zusammenfassung des Schmierstoff-Screenings im Hinblick auf den Zusammenhang von Pressung und niedriger Reibung (hier: Reibwerte unter 0,05). Es sind die untersuchten Pressungsbereiche aus SRV- und TMZ-Versuchen dargestellt. Grüne Bereiche stellen Versuche dar, in denen niedrige Reibwerte gemessen wurden und in rot sind die Messungen dargestellt, bei denen die Reibwerte höher waren.

fluss auf das tribologische Verhalten von ta-C-Schichten. Insbesondere werden niedrige Reibwerte tendenziell bei niedrigen Pressungen erzielt, was eine Besonderheit von ta-C, im Vergleich zu anderen DLC-Schichten, ist. Dieses Verhalten kann nicht mit Hilfe von Kontaktmechanik-Modellen erklärt werden. Für alle untersuchten Fettsäuren konnten in TMZ-Versuchen Reibwerte im Bereich der Grenzreibung unter 0,05 erzielt werden. Dabei lag die finale Pressung unter 50 MPa, während die finale Pressung in SRV-Versuchen bei etwa 200 MPa lag und keine besonders niedrigen Reibwerte gemessen wurden. Bei Glycerol- und DL-Threitol-Schmierung wurden niedrige Reibwerte hingegen in SRV-Messungen bereits bei etwa 500 MPa beobachtet, während in TMZ-Versuchen die Reibwerte im Grenzreibungsbereich bei etwa 0,1 lagen. Für die untersuchten Fettsäuren scheint eine niedrige Pressung für niedrige Reibwerte essenziell zu sein, da auch in SRV-Kraftstufenläufen bei niedriger Pressung niedrigere Reibwerte erzielt werden konnten.

Eine potentielle Anwendungsmöglichkeit wären ta-C-beschichtete Kolbenringe, bei denen die Pressung im Bereich von etwa 20 MPa bis 200 MPa [60] liegt. In diesem Bereich lagen in den vorgestellten Versuchen bei Fettsäure-Schmierung sehr niedrige Reibwerte vor. Zusätzlich hat jedoch eine schützende Nachbehandlung (z.B. Bürsten) zu erfolgen, damit die Schichten resistenter gegenüber chemischem Verschleiß werden.

Nach tribologischen Versuchen mit deuterierten Schmiermitteln konnte in ToF-SIMS-Messungen die Anlagerung von deuterierten Hydroxylgruppen aus den Schmierstoffmolekülen nachgewiesen werden, die durch die tribologische Belastung induziert wurde. Durch den beobachteten Reibwertabfall bei Ethylenglykol-Schmierung konnten die Anlagerungen direkt mit den Reibwertniveaus korreliert werden. Auf diesem Wege konnte gezeigt werden, dass auch vor dem Reibwertabfall Hydroxylgruppen aus dem Schmierstoff an der Schicht anlagerten. Die Signalintensitäten des in ToF-SIMS-Messungen nachgewiesenen deuterierten Hydroxyls waren vor dem Reibwertabfall höher als danach, wobei nicht ausgeschlossen werden kann, dass durch die längere Versuchsdauer verstärkt ein Austausch von Deuterium aus dem Schmierstoff und Wasserstoff aus Wassermolekülen (Umgebungs-luft) stattfand.

Betrachtete man die Summe des angelagerten Wasserstoffs und Deuteriums sowie des Hydroxyls und des deuterierten Hydroxyls, so konnten jeweils in den länger gelaufenen Reibspuren (nach Reibwertabfall) mehr Anlagerungen nachgewiesen werden, was den Reibwertabfall zum Teil erklären könnte, wobei in einem ungelaufenen Bereich der Schicht ebenfalls Anlagerungen beobachtet wurden. Der Reibwertabfall kann deshalb nicht allein durch eine auf die Schmierung zurückzuführende Hydroxylierung erklärt werden. Vielmehr kann davon ausgegangen werden, dass die Pressung zusätzlich unter einem Grenzwert liegen muss, damit die hydroxylierte Oberfläche niedrige Reibung ermöglicht.

Für hohe Pressungen führt eine Hydroxylierung nicht zu niedriger Reibung. Es konnte gezeigt werden, dass auf dem Stahlgegenkörper kein Deuterium als Atom oder mit Kohlenstoff oder Sauerstoff in Molekülen anlagerte, was auf die Lagerung bei Umgebungsbedingungen zurückzuführen ist, wodurch der Stahl oxidierte und ein Austausch von Wasserstoff und Deuterium stattfand.

Die Anlagerung wurde bei Glycerol-Schmierung sowohl nach einem SRV- als auch nach einem TMZ-Versuch analysiert. Basierend auf diesen Ergebnissen kann davon ausgegangen werden, dass Terminierungen zwar das Potential niedriger Reibwerte mit einhergehendem niedrigen Verschleiß aufweisen, dies jedoch nicht alleinige Ursache für niedrige Reibung ist. Ansonsten wären die Reibwerte im Bereich der Grenzreibung auch in TMZ-Versuchen niedriger gewesen.

ToF-SIMS-Messungen nach Schmierung mit deuterierter Stearin- und Ölsäure konnten die höhere Tendenz zur Abspaltung von Wasserstoff (bzw. Deuterium) nachweisen, welches an Kohlenstoffatomen gebunden war, die wiederum durch Doppelbindungen verbunden waren. Außerdem wurde gezeigt, dass bei Stearinsäure-Schmierung nach dem Versuch mehr Wasserstoff und Hydroxyl in der Reibspur anlagert als bei Ölsäure-Schmierung. Dies könnte die minimale Verschleißreduktion bei Schmierung mit der gesättigten Fettsäure erklären, wobei gerade in den Versuchen mit deuterierten Fettsäuren im Mittel der gleiche Volumenverschleiß für die gesättigte und die ungesättigte Fettsäure beobachtet wurde.

Um in Zukunft weitere Informationen über die Anlagerung von Schmierstofffragmenten zu erhalten, können weitere isotoopenmarkierte Schmierstoffe verwendet werden. Z.B. könnten Sauerstoffatome im Schmierstoffmolekül isotoopenmarkiert werden.

Eine XPS-Analyse auf ausgewählten Gegenkörpern nach Ethylenglykol-Schmierung konnte eine verstärkte Anlagerung von Kohlenstoff, vermutlich aus dem Schmierstoff oder der Schicht, nach der tribologischen Belastung zeigen.

Durch eine Plasmabehandlung in Wasserstoff und Sauerstoff konnte der Reibwert in der ersten Stunde des Versuchs um etwa 30 % gesenkt werden, wenn die ta-C-Schichten mit Glycerol geschmiert wurden. Auch wenn auf Basis von ToF-SIMS-Messungen keine eindeutige Korrelation von Reibwerten und Hydroxylierung zu erkennen war, so kann eine

Plasmabehandlung die Wechselwirkung der Oberfläche mit den Schmierstoffmolekülen modifizieren und die Einlaufzeit reduzieren. Eine vorherige Plasmabehandlung kann vermutlich die Hydroxylierung beschleunigen, was für zukünftige technische Anwendungen von großer Bedeutung sein könnte.

Die TEM- und EELS-Analyse der tribologisch belasteten ta-C-Schicht und der Verschleißpartikel zeigte für Glycerol und Ölsäure unterschiedliche Ergebnisse. Nach Glycerol-Schmierung war das Verhältnis des  $sp^2/sp^3$ -hybridisierten Kohlenstoffs an verschiedenen Stellen der Verschleißspur inhomogen und von der Tiefe abhängig. Sowohl für Glycerol- als auch für Ölsäure-Schmierung, wurden nach der tribologischen Belastung so genannte "Tannenbaumstrukturen" detektiert, in denen es lokale Unterschiede in den Hybridisierungsanteilen gab, die auf eine Selbstanpassung der Schicht hindeuten. Bei Ölsäure-Schmierung wurde an der Oberfläche eine Triboschicht nachgewiesen, in der der Anteil des  $sp^2$ -hybridisierten Kohlenstoffs höher war als in der Schicht. Diese Beobachtung konnte für Glycerol nicht gemacht werden, was für eine verschleißbeschleunigende Wirkung der bei Ölsäure-Schmierung entstandenen Triboschicht (a-C-Schicht) spricht.

Trotz des hohen Verschleißvolumens bei Ölsäure-Schmierung scheint die Konzentration der amorphen Kohlenstoffpartikel im Schmierstoff gering zu sein. Nur in einer von zwei Schmierstoffproben waren amorphe Kohlenstoffpartikel nachweisbar, während in Glycerol direkt, trotz des geringen Verschleißes, neben metallischen Partikeln, die vermutlich zum Teil auf Gegenkörperverschleiß zurückzuführen waren, auch amorphe und parakristalline Partikel nachgewiesen wurden. Dies wird auf unterschiedliche Verschleiß- und Reibungsmechanismen zurückzuführen sein. Bei Glycerol-Schmierung handelt es sich um abrasiven Verschleiß der Asperiten, während bei Verwendung von Ölsäure ein chemischer Verschleiß eine große Rolle spielt (bspw. unter Entstehung von  $CO_2$ ), wodurch nach Versuchsende deutlich weniger Kohlenstoff-Verschleißpartikel vorlagen und damit schwer nachweisbar waren. Im Allgemeinen war der Anteil des  $sp^2$ -hybridisierten Kohlenstoffs in den Schichten deutlich höher als auf Basis von E-Modul-Messungen angenommen.

Um zukünftig neben den qualitativen Aussagen auch exakte  $sp^2/sp^3$ -Verhältnisse auswerten zu können, sollte eine Probe mittels verschiedener Techniken (XPS, EELS, UV-Raman, Röntgen-Nahkanten-Absorptionsspektroskopie) analysiert werden, woraus auf die Genauigkeit der Messmethoden geschlossen werden könnte.

Tribologische Untersuchungen auf unterschiedlich harten ta-C-Schichten konnten die Tendenz niedrigerer Reibwerte auf härteren ta-C-Schichten zeigen, wobei der Gegenkörperverschleiß auf harten ta-C-Schichten, aufgrund der größeren Härtedifferenz, höher war.

Die Messungen zeigen, dass nie ein Parameter allein zu niedriger Reibung führt. Insbesondere die Pressung, die Hydroxylierung sowie die Bildung von Transferschichten und dritten Körpern beeinflussen in Summe das tribologische Verhalten der ta-C-Schichten.

Für technische Anwendungen von ta-C-Schichten sollten Systeme gewählt werden, in denen die Pressung gering ist. Außerdem sind Schmiermittel zu verwenden, die die Möglichkeit einer Hydroxylierung bieten, wodurch eine Verschleiß- sowie Reibungsreduzierung möglich ist. Eine zusätzliche Plasmabehandlung erlaubt zudem eine deutliche Reduzierung der Einlaufzeit.

---

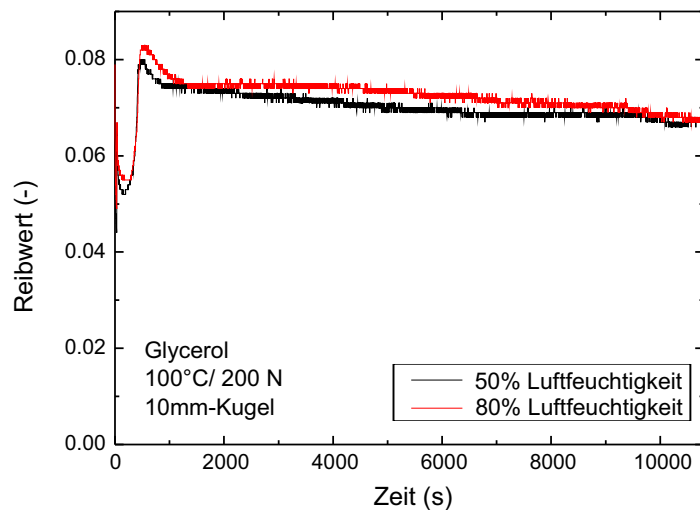
## A Weitere Ergebnisse

---

### A.1 Allgemeines

---

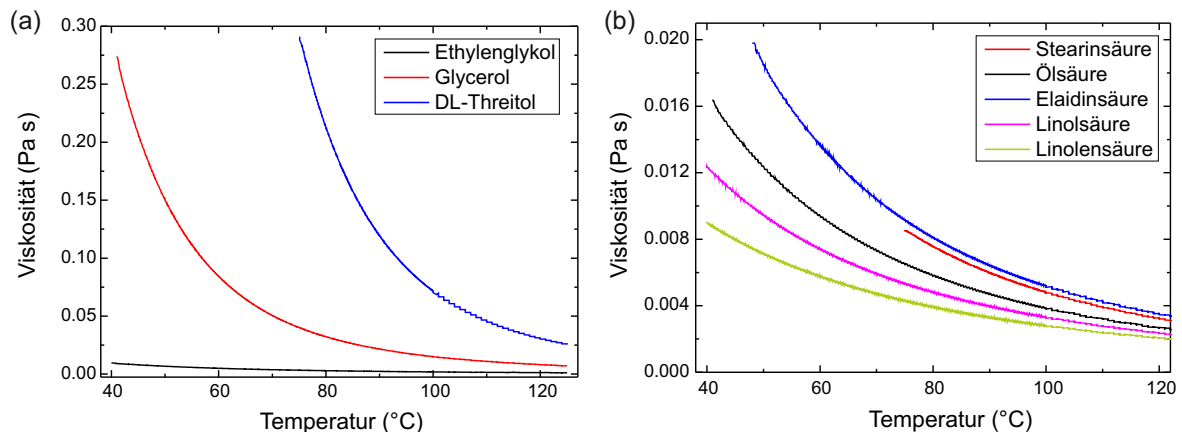
Es wurde der Einfluss der Luftfeuchtigkeit untersucht. Eine Messung bei Verwendung von Glycerol bei 200 N und 100 °C zeigte, dass es für Luftfeuchtigkeiten von 50 % bis 80 % keine großen Unterschiede im Reibwert gab (Abbildung A.1).



**Abbildung A.1:** Abhängigkeit des Reibwerts von der Luftfeuchtigkeit bei Glycerol-Schmierung.

Zur Einordnung der Messergebnisse wurden die dynamischen Viskositäten der Chemikalien untersucht. Abbildung A.2 (a) zeigt den Verlauf der dynamischen Viskosität von Ethylenglykol, Glycerol und DL-Threitol für Temperaturen im Bereich von 40 °C bis 125 °C. Aufgrund des hohen Schmelzpunktes von DL-Threitol wurde in diesem Fall die Viskosität ab 75 °C gemessen. Mit steigender Anzahl an Hydroxylgruppen im Schmierstoff steigt die Viskosität, da die Schmierstoffe vermehrt Wasserstoffbrückenbindungen ausbilden.

Abbildung A.2 (b) zeigt die dynamischen Viskositäten über die Temperatur für die untersuchten C18-Fettsäuren: Stearin-, Öl-, Elaidin-, Linol- und Linolensäure.



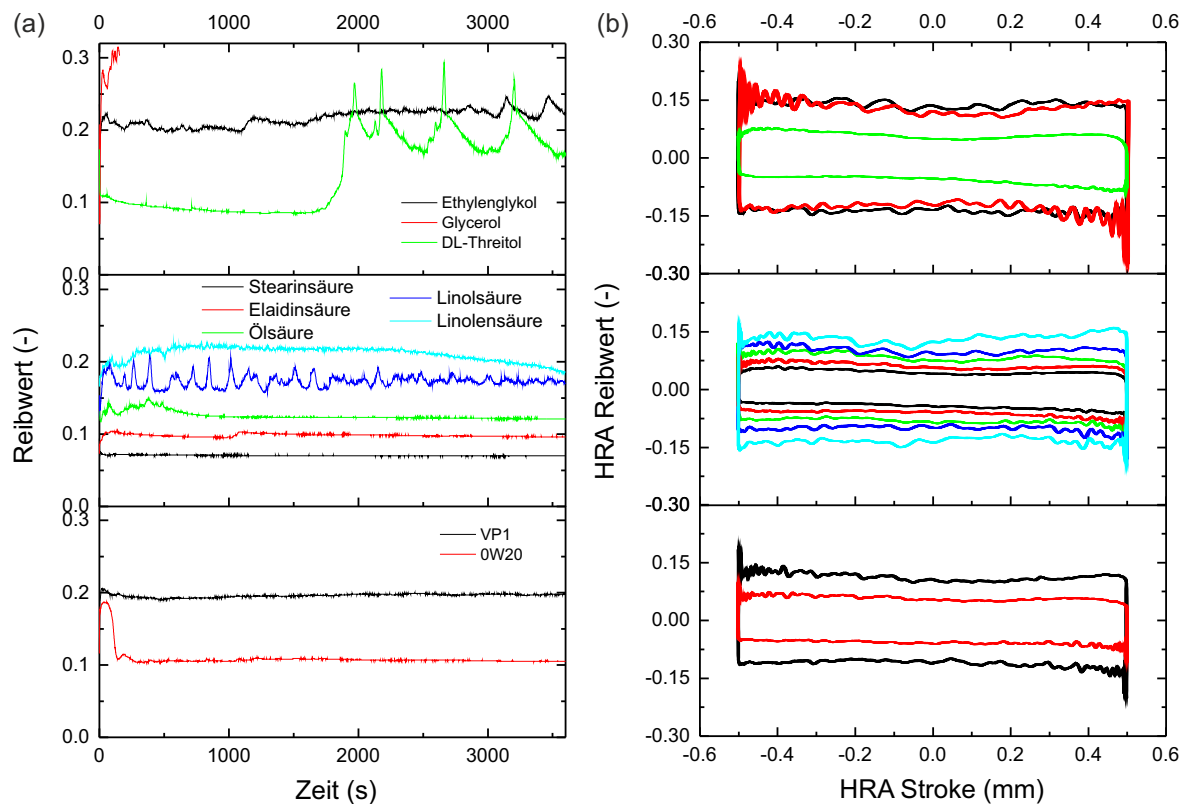
**Abbildung A.2:** Auftragung der dynamischen Viskosität über die Temperatur: (a) Mehrwertige Alkohole, (b) C18-Fettsäuren.

## A.2 Referenzversuche

Für Elaidin- und Stearinsäure wurde die Viskosität ab 48 °C bzw. 75 °C aufgezeichnet. Die Unterschiede in der Viskosität sind auf die räumliche Struktur der Moleküle zurückzuführen. Sind Doppelbindungen im Molekül, so führt dies oft zu einer angewinkelten räumlichen Struktur (Ausnahme: trans-Konfiguration der Elaidinsäure), wodurch die zwischenmolekularen Kräfte geringer sind und damit die Viskosität niedriger.

### A.2 Referenzversuche

Um das tribologische Verhalten von ta-C-Schichten mit Stahlkugeln als Gegenkörper beurteilen zu können, wurden zusätzlich Messungen auf Stahl (X155CrVMo12-1) durchgeführt (Abbildung A.3). Die Temperatur lag bei 80 °C (für DL-Threitol bei 90 °C) und die

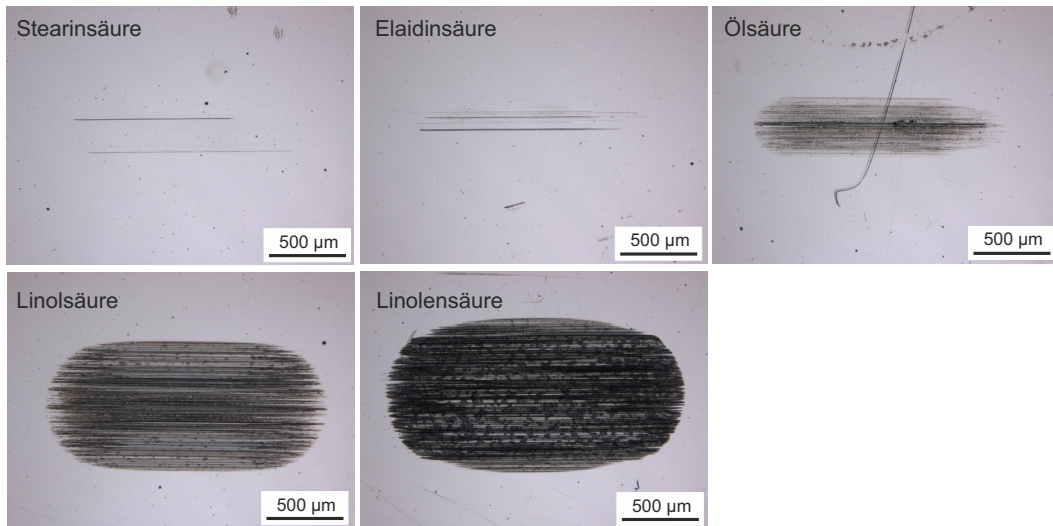


**Abbildung A.3:** Referenzmessungen auf X155CrVMo12-1 gegen eine 100Cr6-Stahlkugel (50 N, 80 °C bzw. 90 °C bei DL-Threitol-Schmierung): (a) Spitzenreibwerte dargestellt über die Zeit, (b) HRA-Reibwerte dargestellt über den HRA-Stroke nach 1 h (bzw. eine Sekunde vor Versuchsabbruch bei Glycerol-Schmierung).

Kraft bei 50 N. Bei Schmierung mit den mehrwertigen Alkoholen war der Reibwert bei Glycerol-Schmierung so hoch, dass die Messung automatisch abgebrochen wurde (der Versuch bricht automatisch ab, wenn der Reibwert für 10 s über 0,03 liegt). Die niedrigsten Reibwerte bei Schmierung mit den mehrwertigen Alkoholen wurden in der ersten halben Stunde bei Schmierung mit DL-Threitol beobachtet (0,1).

Insbesondere bei Schmierung mit C18-Fettsäuren war ein deutlicher Zusammenhang bzgl. des Reib- und Verschleißverhaltens und der Anzahl der Doppelbindungen zu erkennen (vgl. Abbildung A.4). Dieser Zusammenhang wurde von Loehle et al. [50–52] untersucht und wird darauf zurückgeführt, dass aufgrund der Doppelbindungen keine Ausbildung von Self-Assembled-Monolayers (SAM) möglich ist (räumlicher Effekt). Elaidinsäure ist





**Abbildung A.4:** Reibspuren auf X155CrVMo12-1 bei Schmierung mit C18-Fettsäuren.

zwar wie Ölsäure einfach ungesättigt, jedoch ist aufgrund der trans-Anordnung eine Ausbildung von SAMs möglich und damit weniger Verschleiß und niedrigere Reibwerte.

Außerdem wurden zwei Motoröle (VP1 und 0W20) untersucht. Die Reibwerte waren für das 0W20-Öl deutlich niedriger (etwa 0,1 für 0W20 und 0,2 für VP1).

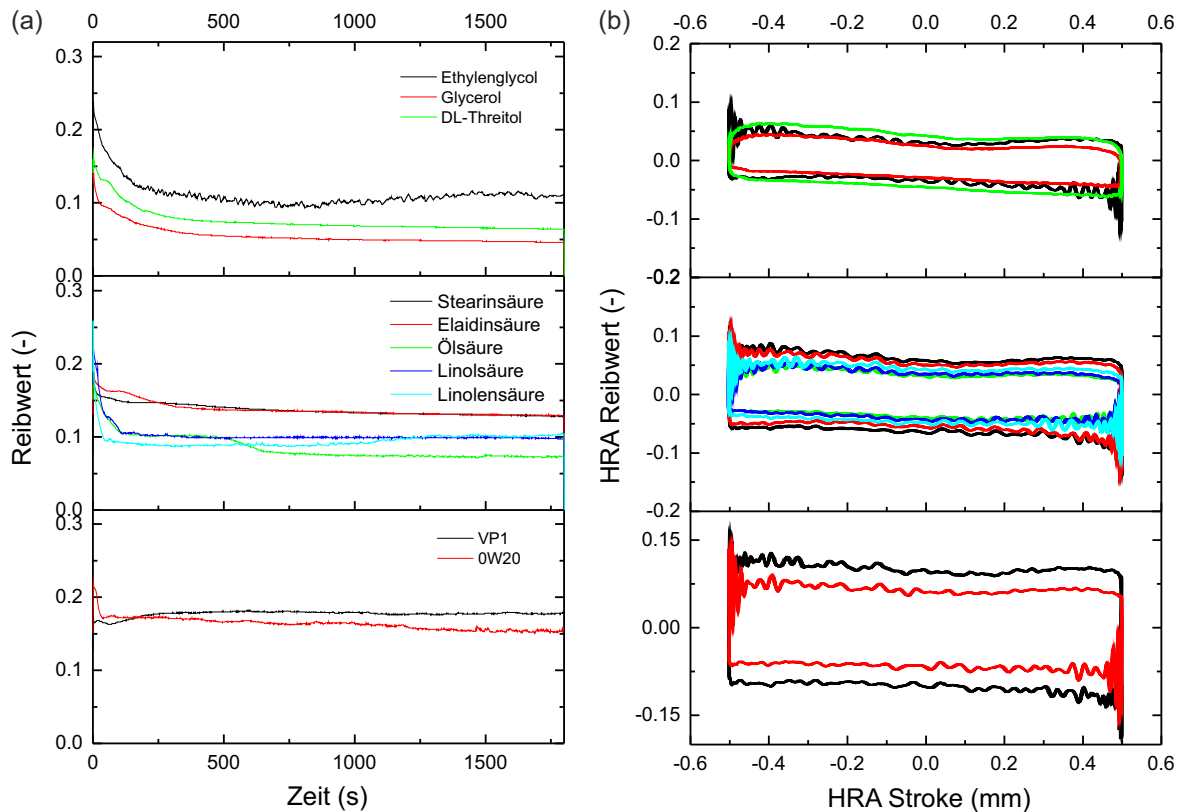
Die HRA-Daten bei Ethylenglykol-Schmierung zeigten auch auf Stahl ein ausgeprägtes Losbrechmoment, während bei DL-Threitol-Schmierung, analog zu den Reibwertverläufen auf ta-C-Schichten, der höchste Reibwert nicht in den Umkehrpunkten lag. Bei Schmierung mit den untersuchten C18-Fettsäuren waren die Reibwerte über die gesamte Oszillationsstrecke für Stearin- und Elaidinsäure niedriger als bei Schmierung mit den weiteren ungesättigten Fettsäuren und stiegen mit der Anzahl an Doppelbindungen. Bei Schmierung mit den Motorölen war der Verlauf des HRA-Signals für beide Öle gleich, aber die Reibwerte waren über die gesamte Oszillationsbewegung für 0W20-Öl niedriger.

Die Chemikalien wurden zudem auf einer a-C:H-Beschichtung getestet. Die sich ergebenden Reibwerte sind in Abbildung A.5 dargestellt. Die Reibwertverläufe waren sehr regelmäßig. Bei den mehrwertigen Alkoholen waren die Reibwerte bei Glycerol-Schmierung mit 0,05 am niedrigsten. Bei DL-Threitol-Schmierung lag der Reibwert bei etwa 0,07 und für Ethylenglykol bei 0,11. Bei Schmierung mit Stearin- und Elaidinsäure waren die Reibwerte während des gesamten Reibwertverlaufs sehr nah beieinander und der finale Reibwert lag bei 0,13. Damit waren die Reibwerte höher als bei Schmierung mit den anderen Fettsäuren, bei denen die Reibwerte zwischen 0,07 und 0,10 lagen. Bei Schmierung mit 0W20 lag der finale Reibwert bei 0,15 und damit niedriger als bei VP1-Schmierung (0,17).

Die Reibspuren auf der a-C:H-Schicht nach Schmierung mit C18-Fettsäuren sind in Abbildung A.6 dargestellt. Das Verschleißverhalten war auf a-C:H und auf Stahl ähnlich. Mit Stearin- und Elaidinsäure wurde kein Verschleiß beobachtet, während für die anderen ungesättigten Fettsäuren ein hoher Verschleiß beobachtet wurde. Allerdings war dabei keine deutliche Abhängigkeit von der Anzahl der Doppelbindungen zu erkennen, wobei bei Linolensäure-Schmierung Schichtausbrüche zu erkennen waren (Oberflächenzerrüttung).

Außerdem wurden die Fettsäuren auf Diamant getestet (Abbildung A.7 (a)). Alle Reibwerte lagen im Ultra-Low Friction Bereich und waren ähnlich zu den auf ta-C-Schichten gemessenen Reibwerten. Der höchste Reibwert wurde mit Elaidinsäure gemessen. Dabei lag der Reibwert bei etwas über 0,08. Bei Stearin- und Linolsäure-Schmierung lag der finale Reibwert bei etwas unter 0,07. Der niedrigste Reibwert wurde bei Ölsäure-Schmierung gemessen. Für die Systeme, in denen Verschleiß beobachtet wurde (Ölsäure und Linolsäure), war

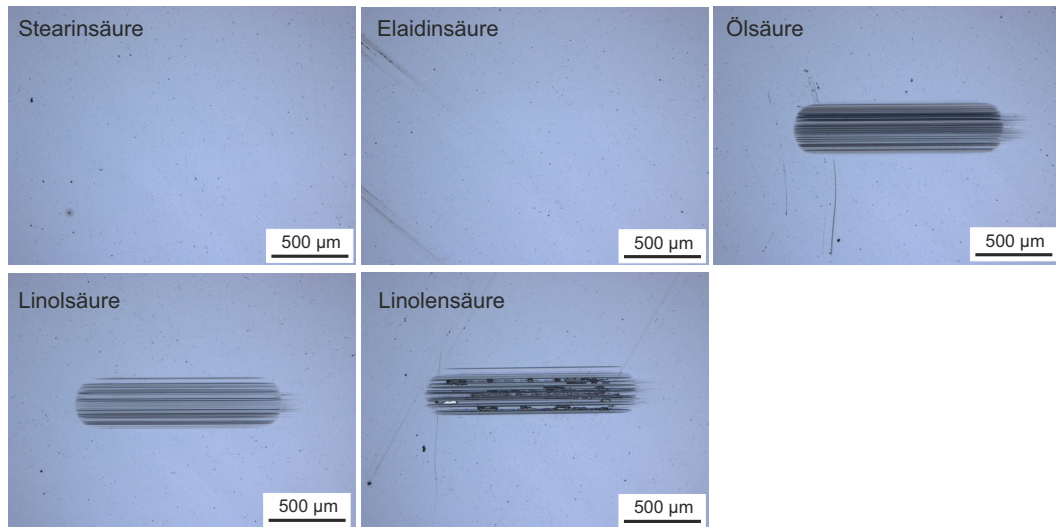
## A.2 Referenzversuche



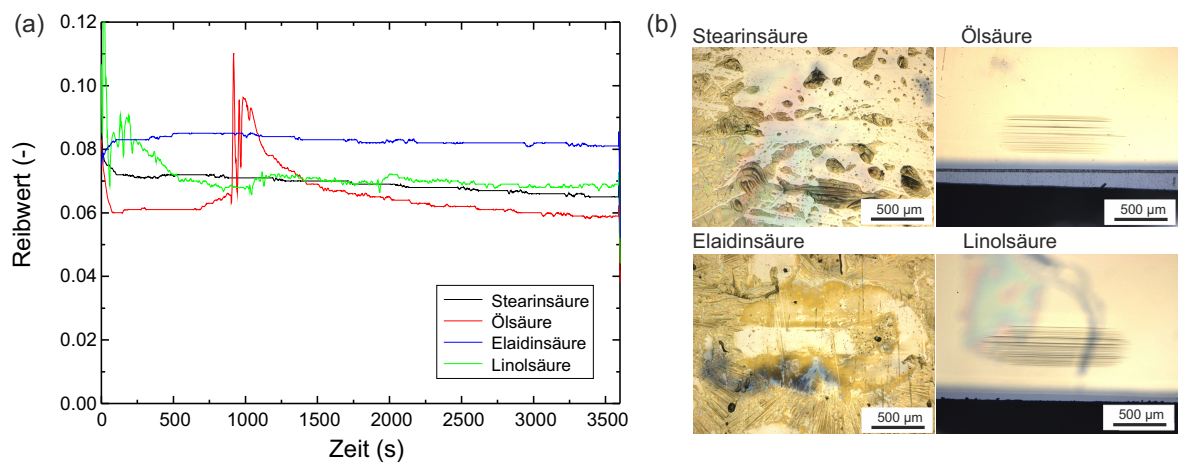
**Abbildung A.5:** Referenzmessungen auf a-C:H mit mehrwertigen Alkoholen, C18-Fettsäuren und zwei Motorölen (80 °C, 50 N): (a) Spitzenreibwerte dargestellt über die Zeit, (b) HRA-Reibwerte dargestellt über den HRA-Stroke nach 30 min.

der Reibwertverlauf unregelmäßiger als bei den anderen Systemen. Bei Schmierung mit Stearin- und Elaidinsäure war die Reibspur nur mit Schmierstoffresten erkennbar. Nach Entfernung des Schmierstoffs war die Reibspur nicht mehr zu erkennen. Bei Schmierung mit Öl- und Linolsäure<sup>i</sup> zeigten sich auch auf Diamant Verschleißerscheinungen (Abbildung A.7 (b)).

<sup>i</sup> Linolensäure wurde nicht untersucht.



**Abbildung A.6:** Reibspuren auf a-C:H bei Schmierung mit C18-Fettsäuren.

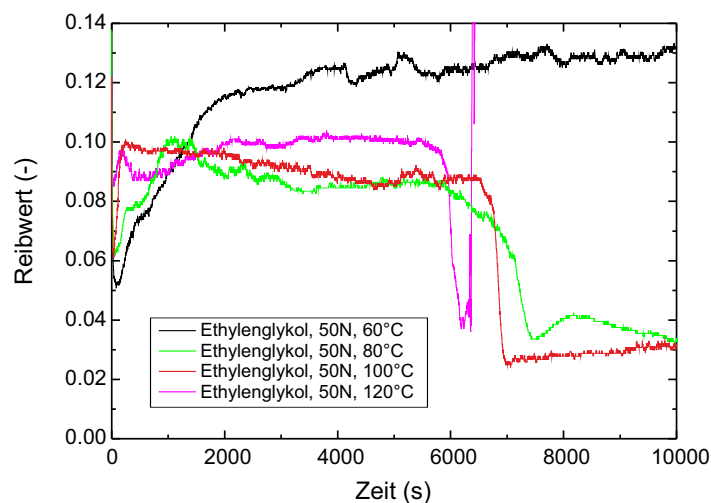


**Abbildung A.7:** (a) SRV-Reibwertmessung auf Diamant mit verschiedenen C18-Fettsäuren (80 °C, 50 N), (b) Verschleißspuren nach Schmierung mit verschiedenen Fettsäuren.

### A.3 Variation des Schmiermediums

#### A.3.1 Mehrwertige Alkohole

Es wurde die Temperaturabhängigkeit des tribologischen Verhaltens der mehrwertigen Alkohole in SRV-Versuchen untersucht. In Abbildung A.8 sind Reibwertverläufe bei Ethylenglykol-Schmierung auf ta-C dargestellt. Bei höheren Temperaturen kam es früher zum Reibwertabfall als bei niedrigeren Temperaturen. Bei 60 °C war kein spontanes Abfallen des Reibwerts zu beobachten, sodass auch die Temperatur für den Reibwertabfall von Bedeutung zu sein scheint. Eventuell ist dies auf die höheren finalen Pressungen bei 60 °C zurückzuführen, da die Viskosität höher ist und damit auch die Tragfähigkeit. Bei höheren Temperaturen verschleißt der Gegenkörper aufgrund der geringeren Viskosität hingegen deutlich schneller. Bei 120 °C wurde kurz nach dem Reibwertabfall ein Anstieg des Reibwerts gemessen, bevor der Versuch abbrach. Dies ist auf ein Trockenlaufen der Schicht zurückzuführen.

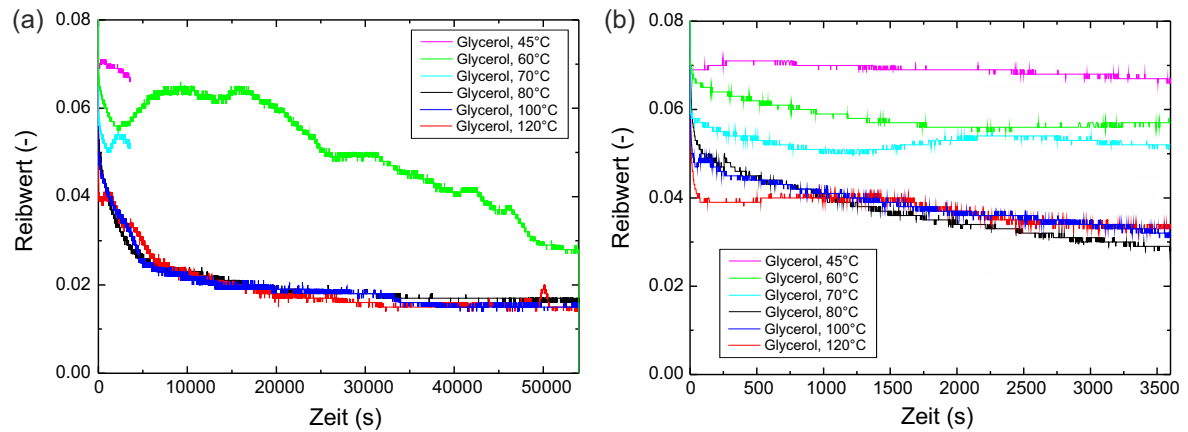


**Abbildung A.8:** Reibwertverlauf bei Ethylenglykol-Schmierung auf ta-C bei verschiedenen Temperaturen (Kraft konstant 50 N).

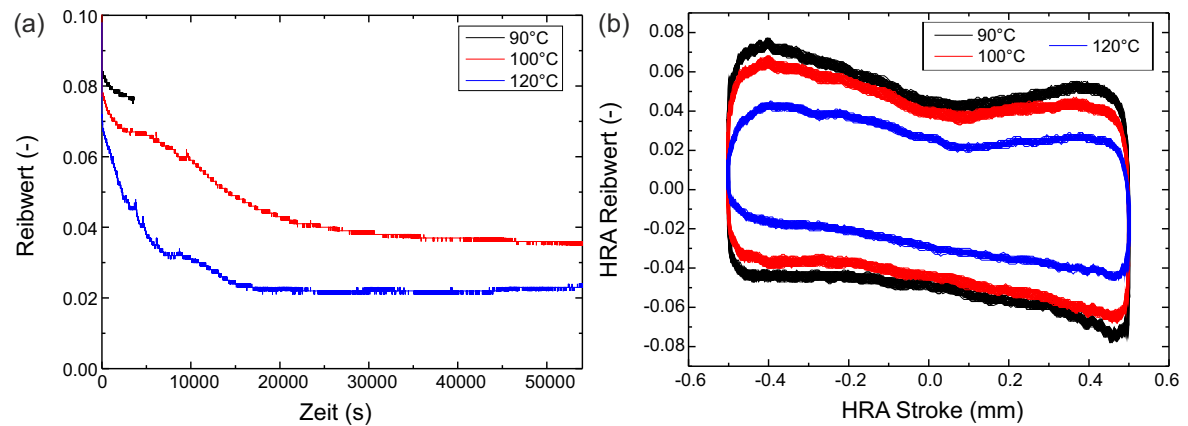
Abbildung A.9 zeigt die Temperaturabhängigkeit des Reibwertsignals bei Schmierung mit Glycerol. Die Reibwertverläufe sahen für Temperaturen ab 80 °C sehr ähnlich aus, während es bei niedrigeren Temperaturen keinen stabilen Einlauf gab (Abbildung A.9 (a)). Bei höheren Temperaturen waren die finalen Spitzenreibwerte bei etwa 0,015. Zusätzlich sind in Abbildung A.9 (b) die Reibwertverläufe der ersten Stunde des 15-stündigen Versuchs dargestellt. Der Unterschied im finalen Spitzenreibwert kann nicht allein auf Basis der Pressung erklärt werden, da die Auflageflächen sehr ähnlich waren und die kleinste Auflagefläche für den 15-stündigen Versuch bei 100 °C vorlag und nicht bei 60 °C (60 °C:  $120 \cdot 10^3 \mu\text{m}^2$ , 100 °C:  $115 \cdot 10^3 \mu\text{m}^2$ , 120 °C:  $130 \cdot 10^3 \mu\text{m}^2$ ).

Die Reibwertverläufe bei DL-Threitol-Schmierung auf ta-C-Schichten sind in Abbildung A.10 dargestellt. Die niedrigsten Reibwerte wurden bei 120 °C gemessen. Dabei lag der finale Reibwert bei etwa 0,023, während er bei 100 °C bei 0,037 lag. Der HRA-Reibwert zeigt, dass der Reibwert bei den Versuchstemperaturen nicht in den Umkehrpunkten das Maximum hatte, was auf die hohe Viskosität zurückzuführen ist.

Um die auf ta-C-Schichten beobachteten Kraftstufenversuche zu ergänzen, wurde bei Glycerol-Schmierung ein ähnlicher Kraftstufenlauf auf a-C:H durchgeführt. In diesem Fall



**Abbildung A.9:** (a) Reibwertverlauf bei Glycerol-Schmierung auf ta-C bei verschiedenen Temperaturen (Kraft konstant 50 N), (b) Reibwertverlauf der ersten Stunde.



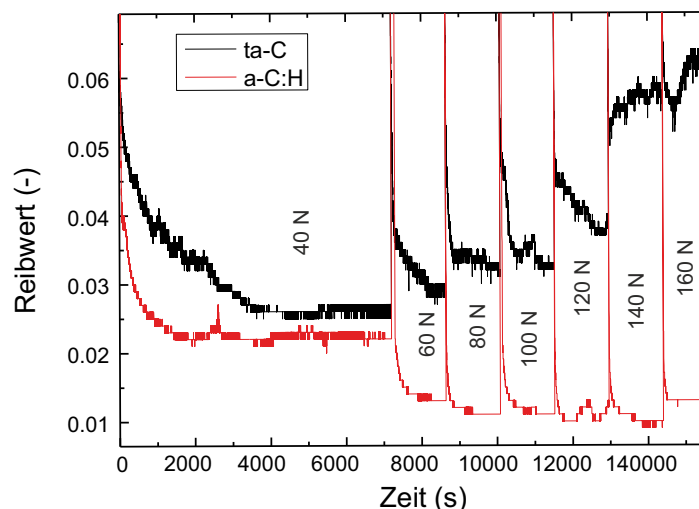
**Abbildung A.10:** (a) Reibwertverlauf bei DL-Threitol-Schmierung auf ta-C bei verschiedenen Temperaturen (50 N), (b) HRA-Signal nach 1 h Messzeit.

wurde mit der niedrigeren Kraft gestartet, wobei sich dabei auf ta-C-Schichten der gleiche Zusammenhang ergab, wie in Abbildung 5.16 dargestellt und der Reibwert mit steigender Kraft zunahm (Abbildung A.11). Auf der a-C:H-Schicht wurde ein genau gegensätzliches Verhalten beobachtet. Dies ist ein Indiz für die Kraftabhängigkeit des Superlubricity-Effekts auf ta-C-Schichten, die nicht mit Kontaktmechanik-Modellen erklärt werden kann. Abbildung A.12 zeigt die Auftragung des HRA-Reibwerts über die HRA-Geschwindigkeit bei Ethylenglykol, Glycerol- und DL-Threitol-Schmierung. Für diese Auftragung wurde der HRA-Stroke über die Zeit differenziert. Diese Abbildung verdeutlicht, in Analogie zur Auftragung über den HRA-Stroke, dass nur bei Ethylenglykol-Schmierung ein ausgeprägtes Losbrechmoment beobachtet wurde. Außerdem kam das System bei 50 N deutlich weiter in die Mischreibung, während das System bei den höheren Kräften (100 N bis 200 N) im Bereich der Grenzreibung blieb.

Abbildung A.13 zeigt die am Fraunhofer IWM gelaufenen tribologischen Messungen für Ethylenglykol (a) und Glycerol (b). Bei Ethylenglykol-Schmierung zeigten die beiden durchgeführten Messungen ein grundsätzlich unterschiedliches Verhalten. In einem Fall stieg der Reibwert kontinuierlich, während er im anderen Fall abnahm. Die Reibwerte lagen dabei in etwa zwischen 0,02 und 0,08. Damit entspricht der beobachtete Reibwertbereich den in anderen Tribometern gemessenen Reibwerten. Allerdings können die Unterschiede im Reibwertverlauf nicht erklärt werden. Bei Glycerol-Schmierung waren die



### A.3 Variation des Schmiermediums



**Abbildung A.11:** Vergleichender Kraftstufenlauf auf a-C:H und ta-C bei Glycerol-Schmierung bei 100 °C.

beiden Reibwertmessungen konsistent und der Reibwert lag bei ca. 0,015 und damit in der Größenordnung der Reibwertmessungen am SRV-Tribometer. Die Reibwerte wurden am Fraunhofer IWM-Tribometer reversierend gemessen, jedoch gab es eine initiale Beschleunigungsphase, nach der die Geschwindigkeit  $0,1 \text{ m s}^{-1}$  betrug. Der Reibwert wurde in der Phase konstanter Geschwindigkeit erfasst. Vergleicht man diese Messungen mit den Reibwerten der TMZ bei  $0,1 \text{ m s}^{-1}$ , so sind die hier gemessenen Reibwerte deutlich geringer.

---

#### A.3.2 C18-Fettsäuren

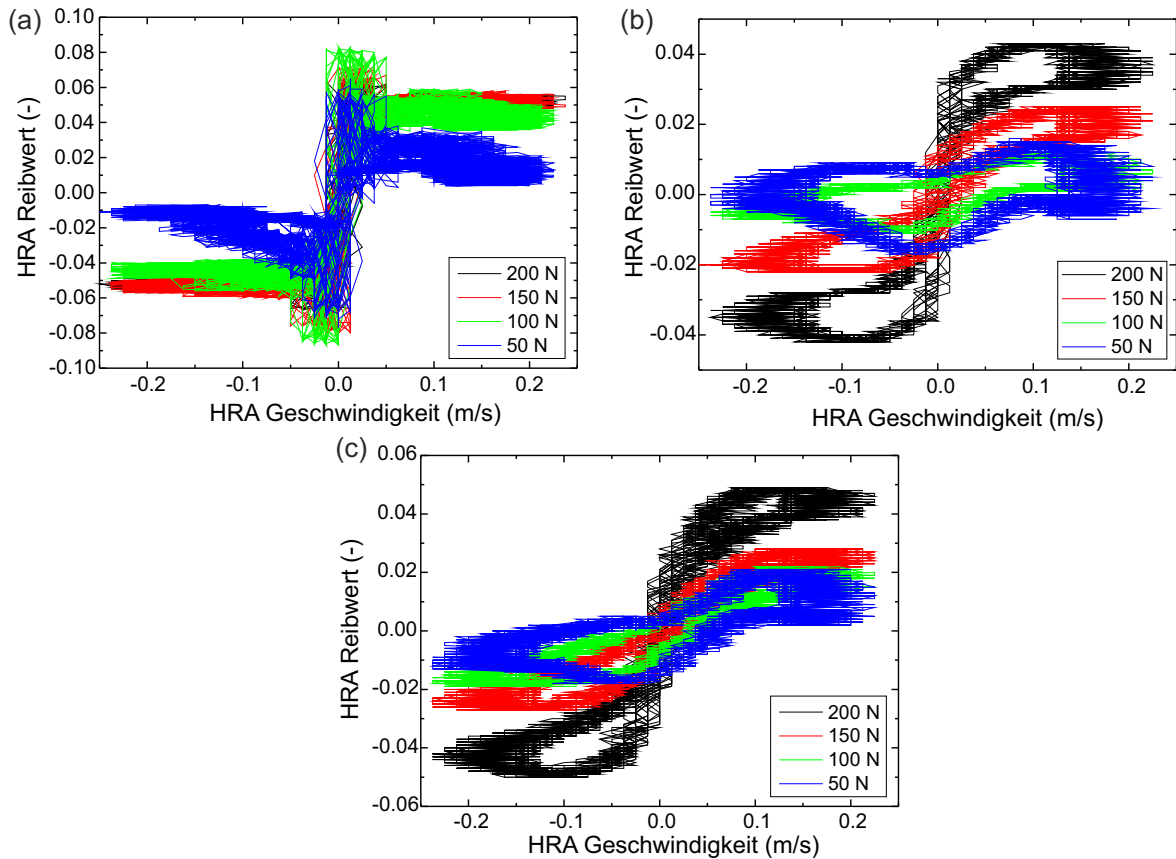
---

Im Projekt PEGASUS I wurden die Versuche auf gebürsteten Proben durchgeführt. Dabei wurden bei Verwendung von Stearin- und Ölsäure deutliche Unterschiede im Verschleißverhalten beobachtet. Deshalb wurden exemplarisch Messungen auf einer geläphten und einer gebürsteten Schicht durchgeführt. Um die Vergleichbarkeit zu gewährleisten, wurden Proben einer Beschichtungsladung unterschiedlich nachbehandelt. Hierbei wurde ein signifikanter Unterschied im tribologischen Verhalten beobachtet. Die Reibwertmessungen sind in Abbildung A.14 dargestellt. Bei der Verwendung von Ölsäure kam es zu einem hohen Verschleiß, der schnell zum Schichtdurchbruch führte, was auch an den Verschleißspuren zu erkennen ist (Abbildung A.15). Außerdem war im Reibwertverlauf ein Anstieg des Reibwerts zu erkennen. Dieser Anstieg des Reibwerts wurde auf der geläphten ta-C-Schicht bei Stearin- und Ölsäure beobachtet. Auf der gebürsteten Schicht wurden Unterschiede im tribologischen Verhalten bei Verwendung von Stearinsäure beobachtet. Die Reibspur war deutlich weniger ausgeprägt und die Schicht war nicht durchgerieben. Im Reibwertverlauf kam es nach einigen Minuten zu einem steilen Anstieg, wobei der Reibwert danach wieder sank, weshalb der Anstieg nicht auf einen Schichtdurchbruch hindeutet. Der Reibwert pendelte sich im weiteren Verlauf ein und sank dann noch einmal auf ein etwas niedrigeres Niveau.

Abbildung A.16 zeigt die Verläufe der Reibwertmessung bei Schmierung mit C18-Fettsäuren bei verschiedenen Temperaturen, die bereits in Abschnitt 5.3.2 diskutiert wurden.

Der HRA-Reibwert bei Stearinsäure-Schmierung bei verschiedenen Kräften ist in Abbildung A.17 (a) über die HRA-Geschwindigkeit aufgetragen, wobei auffällt, dass die Reibwerte im Bereich des Losbrechens kaum Änderungen zeigten, während im Bereich der





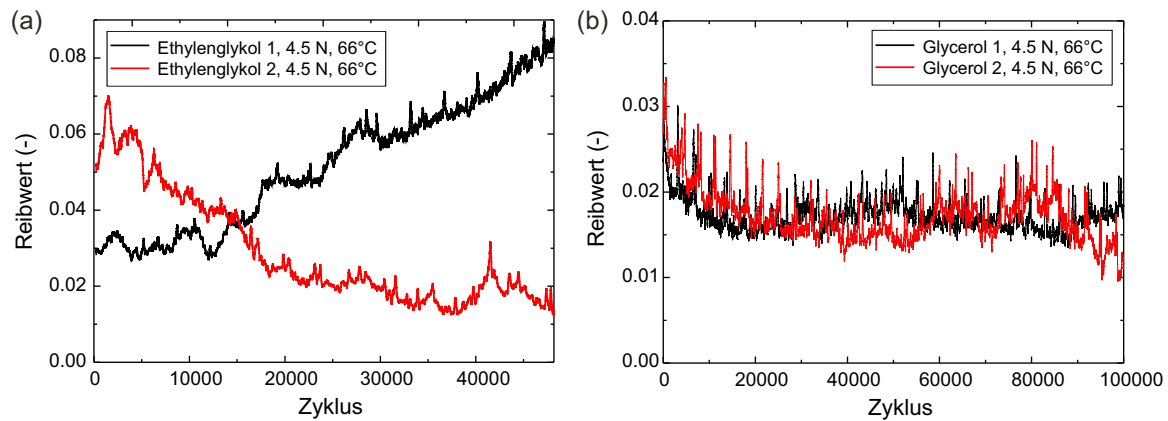
**Abbildung A.12:** Aus HRA-Daten erzeugte Auftragung des HRA-Reibwerts über die HRA-Geschwindigkeit für (a) Ethylenglykol, (b) Glycerol, (c) DL-Threitol (Analogie zur Stribeck-Kurve).

Grenzreibung bzw. beim Übergang in die Mischreibung eine Reibungsreduzierung mit sinkender Kraft beobachtet wurde. Dieses Verhalten war bei Ölsäure-Schmierung noch ausgeprägter (Abbildung A.17 (b)). Aufgrund der niedrigeren Viskosität und des höheren Verschleißes kam das System im betrachteten Geschwindigkeitsbereich deutlich weiter in den Bereich der Mischreibung als bei Stearinsäure-Schmierung. Außerdem fällt auf, dass die Reibwerte in den Umkehrpunkten sehr verschieden sind, was auf lokale Unterschiede im Bereich der Reibspur deuten könnte, aber auch auf eine nicht exakte Reibwerterfassung.

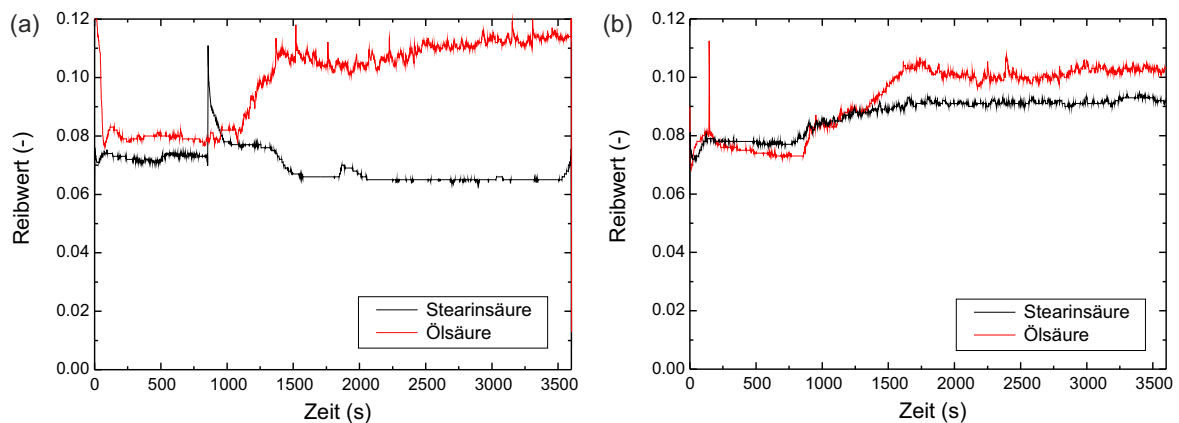
Abbildung A.18 zeigt die Reibwertmessungen bei Stearin- (a) und Ölsäure-Schmierung (b) am Fraunhofer IWM-Tribometer. Bei Stearinsäure-Schmierung wurde eine Messung bei 66 °C durchgeführt und eine weitere bei 77 °C. Die Messung bei 66 °C war nur aufgrund der Reibungswärme möglich, wodurch die tatsächliche Temperatur im Schmierpalt über der Schmelztemperatur von Stearinsäure lag. In beiden Reibwertmessungen wurde ein Abfall des Reibwerts von 0,05 bis 0,06 auf 0,02 bis 0,03 beobachtet, wobei dieser bei der höheren Temperatur früher auftrat. Das Auftreten des Sprungs kann auf eine Pressungsabhängigkeit bzw. die Notwendigkeit einer Grenzpressung hindeuten, wobei die Pressung bei höherer Temperatur schneller absinkt als bei der niedrigeren Temperatur, was u.a. durch Viskositätsunterschiede zu erklären ist. Allerdings wurden in Abbildung 5.20 SRV-Messungen vorgestellt, in denen ebenfalls das Auftreten von zwei Reibwertniveaus beobachtet wurde, wobei der Reibwert zwischen den Niveaus hin und her sprang, was nicht durch Pressungseinflüsse zu begründen ist.

Bei Ölsäure-Schmierung stieg der Reibwert im Laufe der Messung, blieb aber zwischen 0,025 und 0,050.

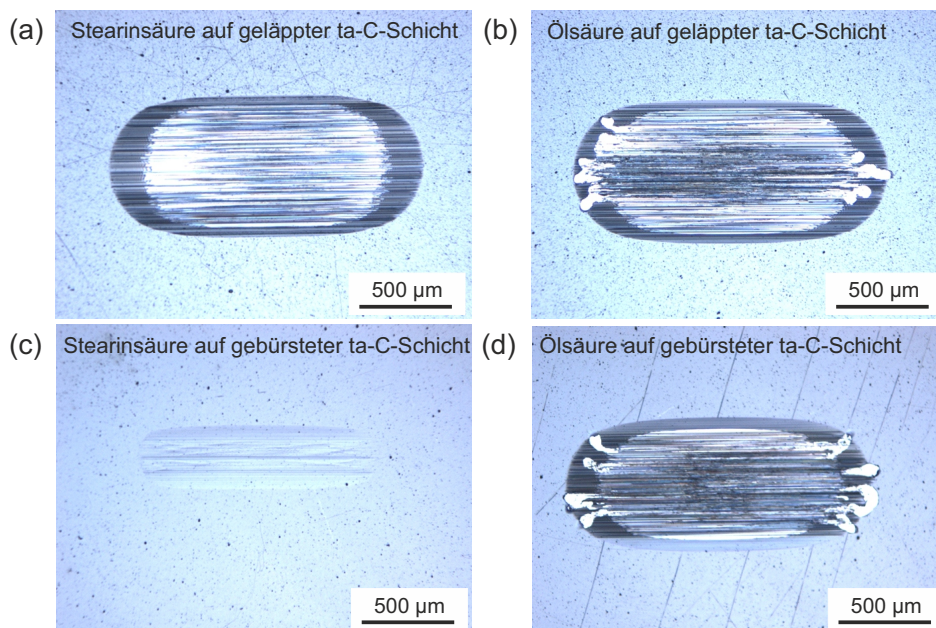
### A.3 Variation des Schmiermediums



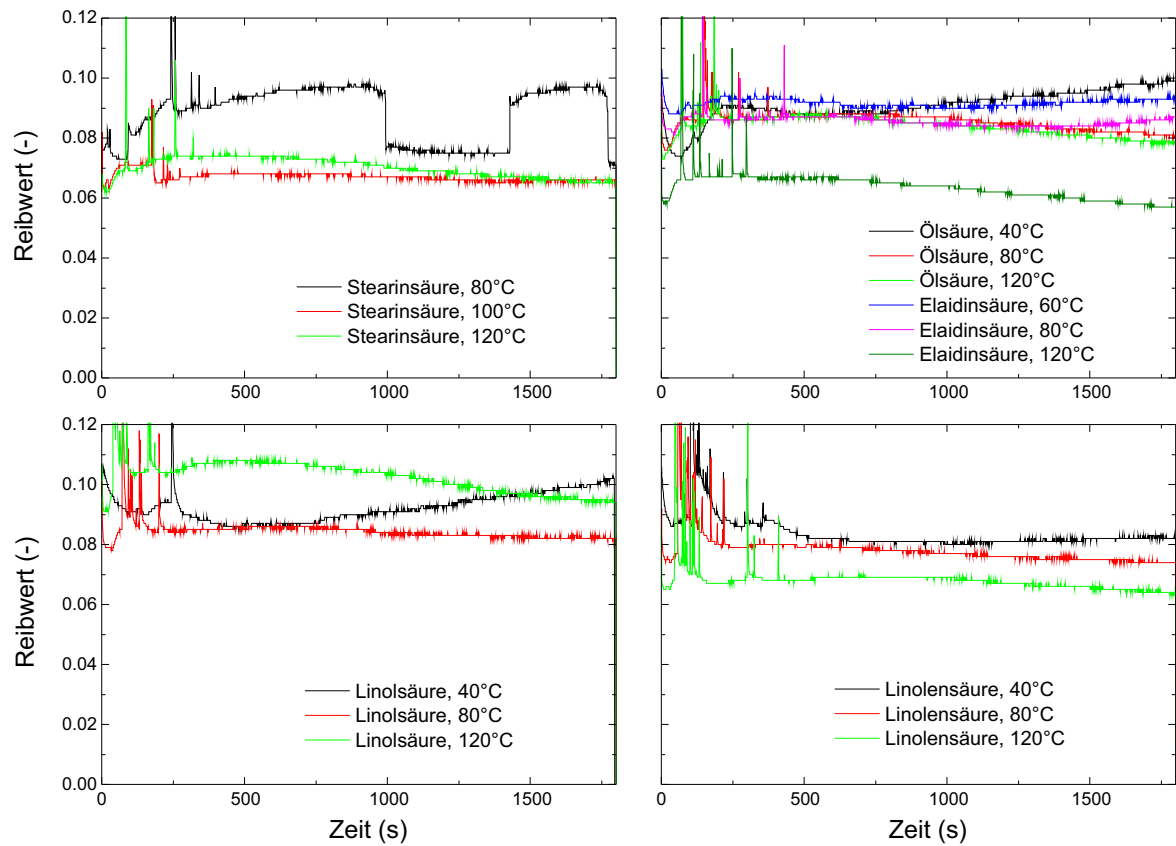
**Abbildung A.13:** Reibwertmessungen auf ta-C vom Fraunhofer IWM-Tribometer (66 °C, 4,57 N): (a) Ethylenglykol-Schmierung, (b) Glycerol-Schmierung.



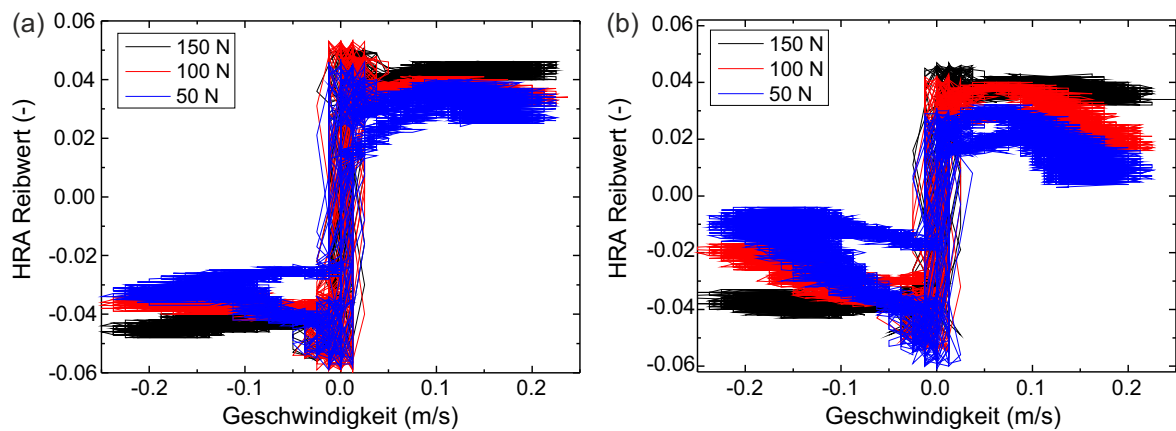
**Abbildung A.14:** Reibwertverlauf bei Verwendung von Ölsäure und Stearinsäure auf (a) gebürsteten und (b) geläpften ta-C-Proben.



**Abbildung A.15:** Verschleißbilder auf (a) gebürsteten bzw. (b) geläpften ta-C-Schichten bei Schmierung mit Stearin- und Ölsäure.

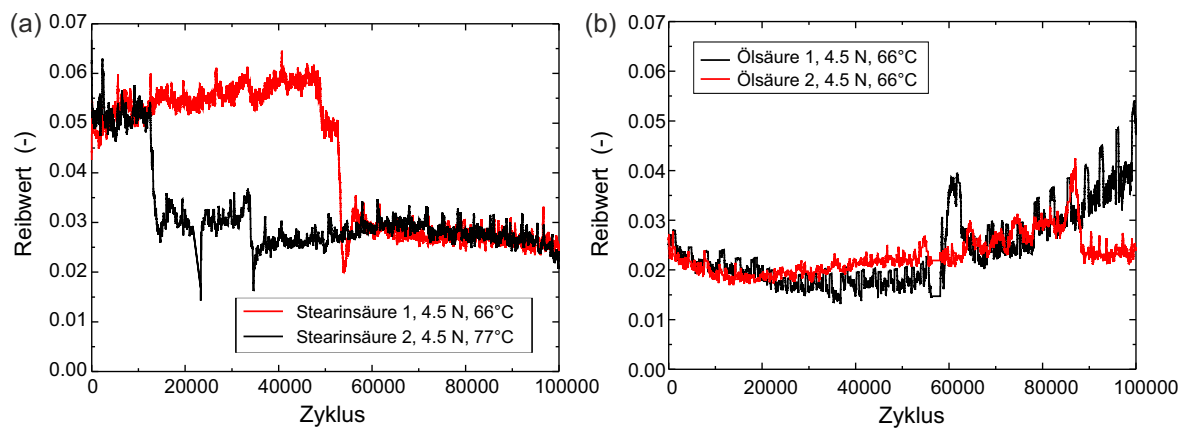


**Abbildung A.16:** Temperaturabhängigkeit der SRV-Reibwertmessung bei Schmierung mit C18-Fettsäuren (50 N).



**Abbildung A.17:** Aus HRA-Daten erzeugte Auftragung des HRA-Reibwerts über die HRA-Geschwindigkeit für (a) Stearinsäure, (b) Ölsäure (Analogie zur Stribeck-Kurve).

### A.3 Variation des Schmiermediums



**Abbildung A.18:** Reibwertmessungen auf ta-C (Fraunhofer IWM-Tribometer): (a) Stearinsäure-Schmierung, (b) Ölsäure-Schmierung.

## A.4 Anlagerungen auf Oberflächen

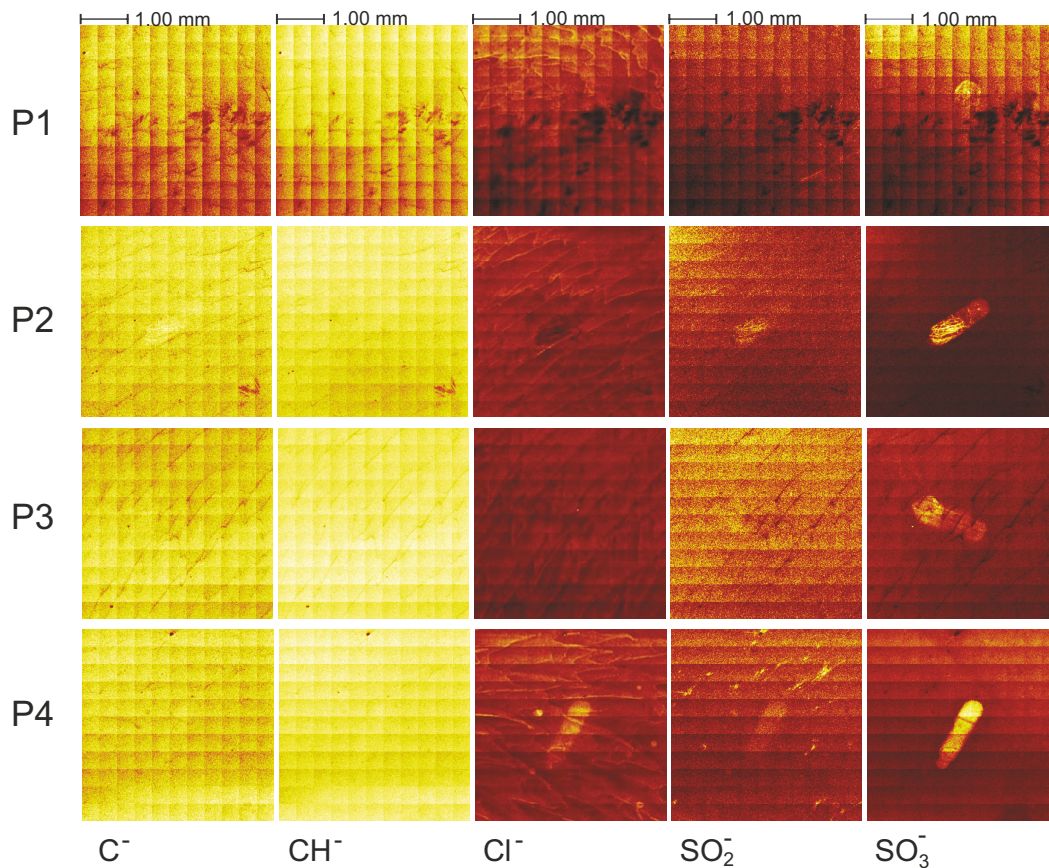
### A.4.1 Sekundärionenmassenspektroskopie

#### Ethylenglykol und Glycerol

Abbildung A.19 zeigt die Mappings einiger analysierter Sekundärionen der mit deuteriertem Ethylenglykol geschmierten Reibspuren. Neben den bereits vorgestellten ToF-SIMS-Mappings auf den entsprechenden Gegenkörpern, sind in Abbildung A.20 ergänzend einige der detektierten positiven Sekundärionen und in Abbildung A.21 einige der detektierten negativen Sekundärionen dargestellt. In keinem der Mappings waren signifikante Unterschiede bzgl. der Anlagerung zu erkennen, die den Reibwertabfall bei Ethylenglykol-Schmierung erklären könnten.

Abbildung A.22 zeigt die Mappings einiger der analysierten Sekundärionen der mit Glycerol-d8 geschmierten SRV-Reibspur.

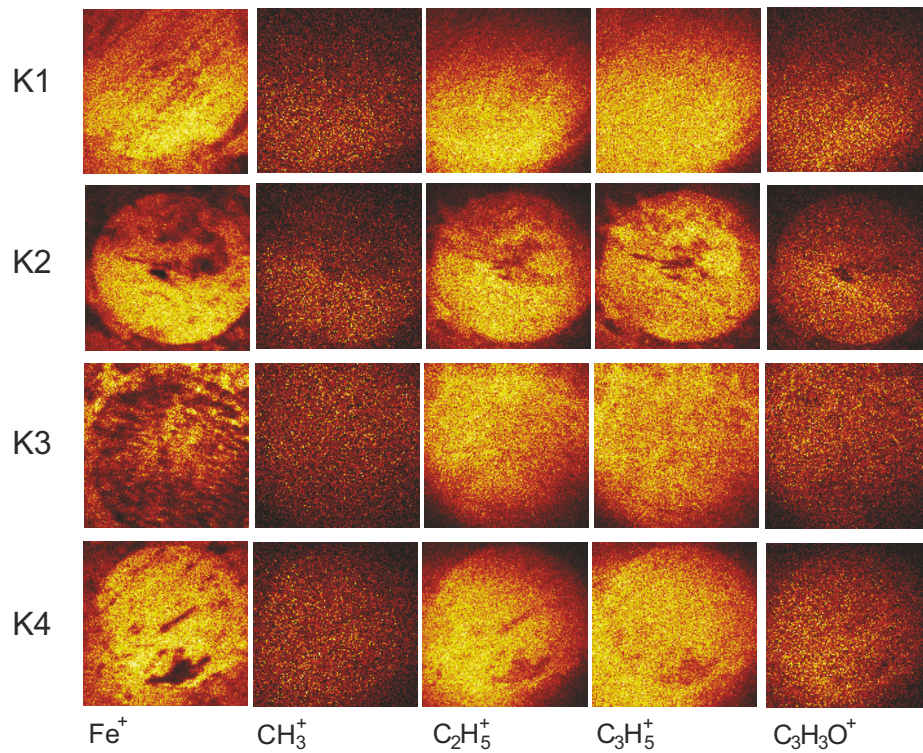
Abbildung A.23 zeigt die Mappings einiger der analysierten Sekundärionen der mit Glycerol-d8 geschmierten TMZ-Reibkalotte.



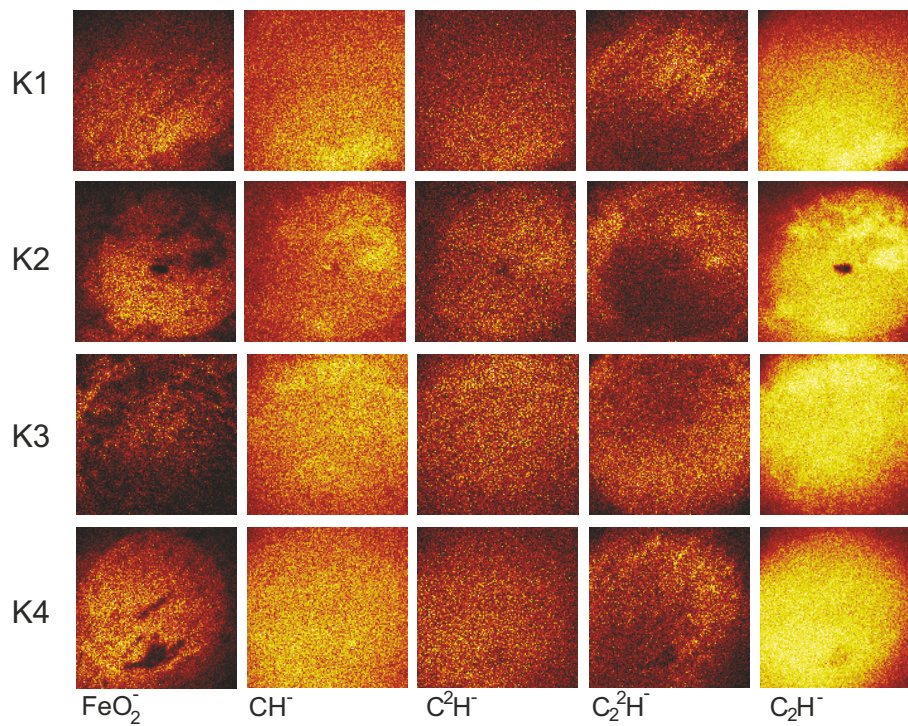
**Abbildung A.19:** Ergänzende ToF-SIMS-Mappings der mit deuteriertem Ethylenglykol gelaufenen Reibspuren.



## A.4 Anlagerungen auf Oberflächen

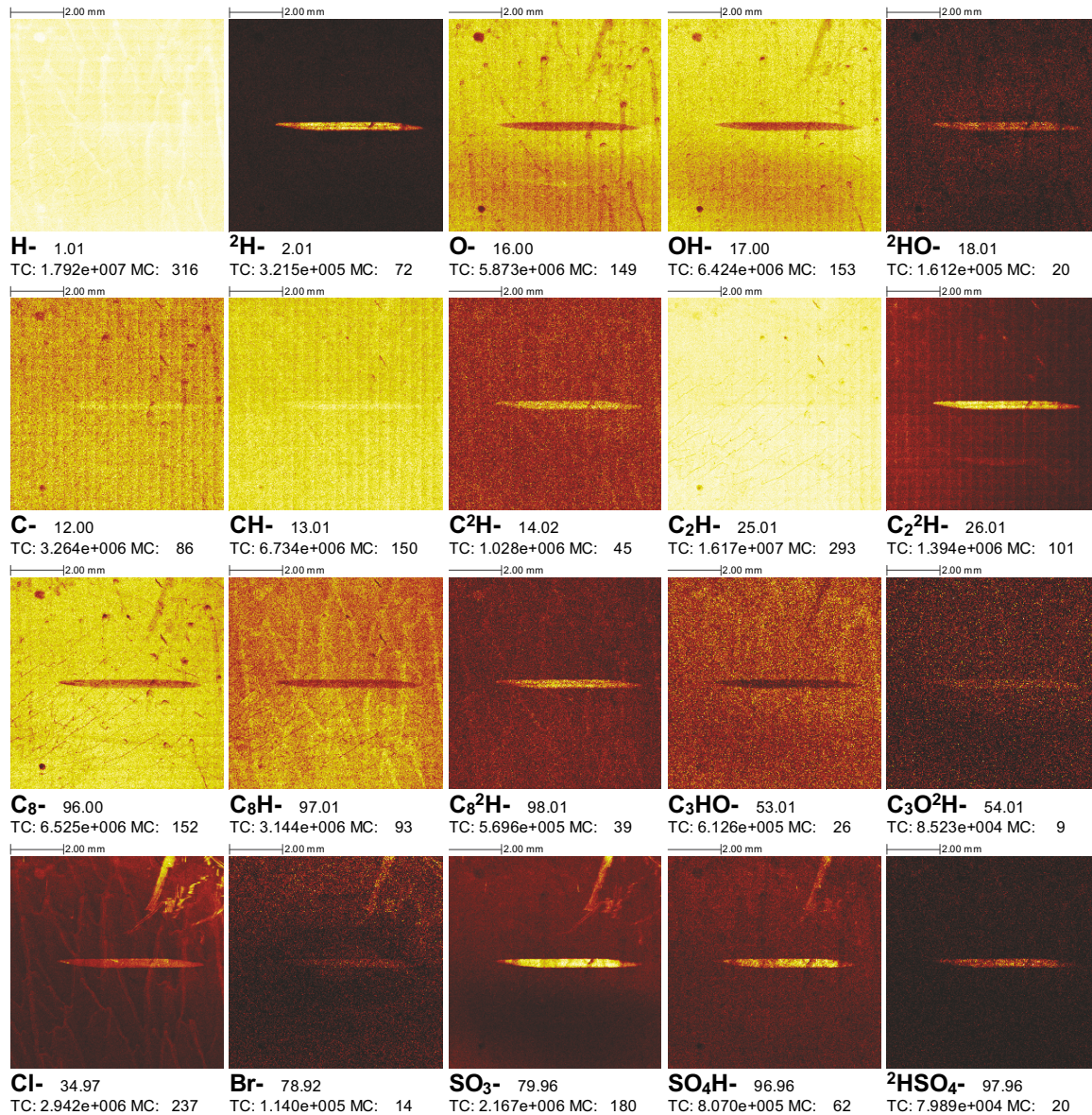


**Abbildung A.20:** Laterale Intensitätsverteilung einiger positiver Sekundärionen auf den Gegenkörpern nach SRV-Versuchen bei Ethylenglykol-Schmierung (deuteriert) (Ausschnitte haben eine Größe von  $500\text{ }\mu\text{m} \times 500\text{ }\mu\text{m}$ ).



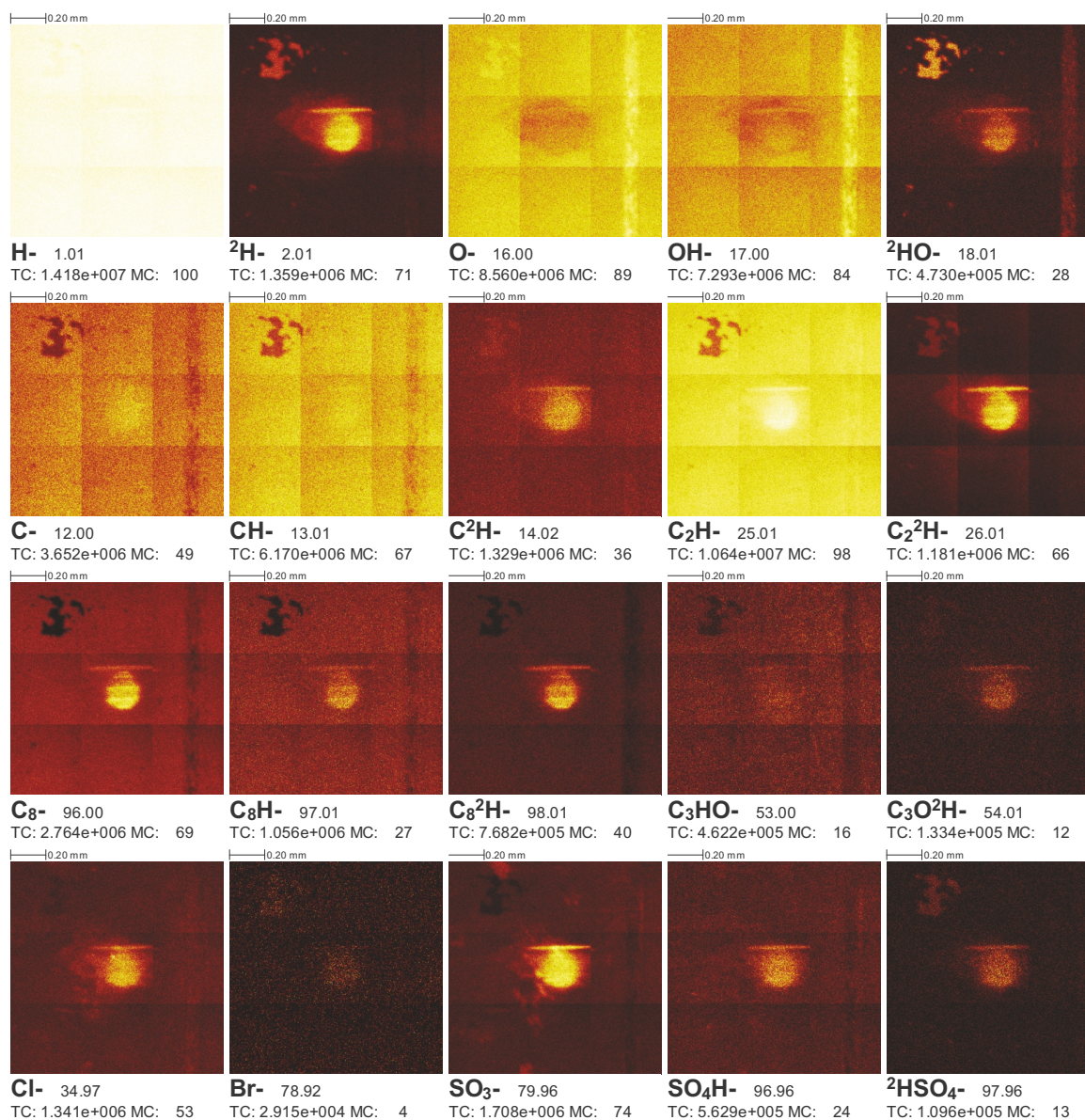
**Abbildung A.21:** Laterale Intensitätsverteilung ausgewählter negativer Sekundärionen auf den Gegenkörpern nach SRV-Versuchen bei Ethylenglykol-Schmierung (deuteriert) (Ausschnitte haben eine Größe von  $500\text{ }\mu\text{m} \times 500\text{ }\mu\text{m}$ ).





**Abbildung A.22:** Laterale Intensitätsverteilung ausgewählter Sekundärionen aus der Analyse der tribologisch beanspruchten Reibspur im SRV-Versuch mit Glycerol-d8-Schmierung. MC: Maximum counts in one pixel, TC: Total counts in the entire image.

## A.4 Anlagerungen auf Oberflächen

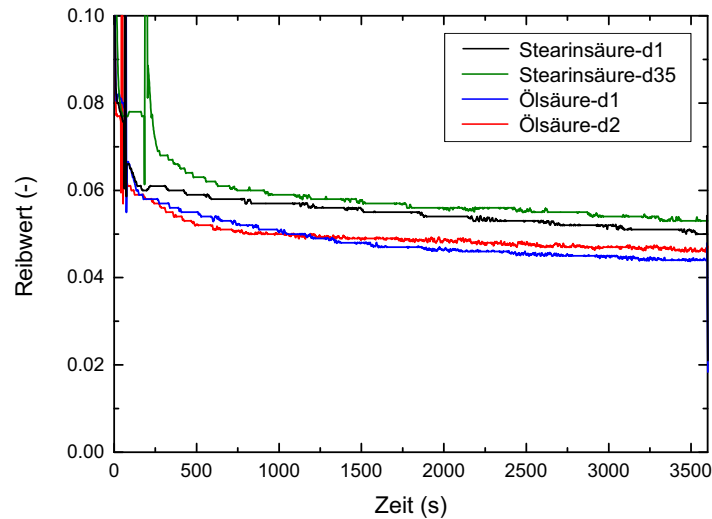


**Abbildung A.23:** Laterale Intensitätsverteilung ausgewählter Sekundärionen aus der Analyse der tribologisch beanspruchten Reibkalotte in der TMZ mit Glycerol-d8-Schmierung. MC: Maximum counts in one pixel, TC: Total counts in the entire image.



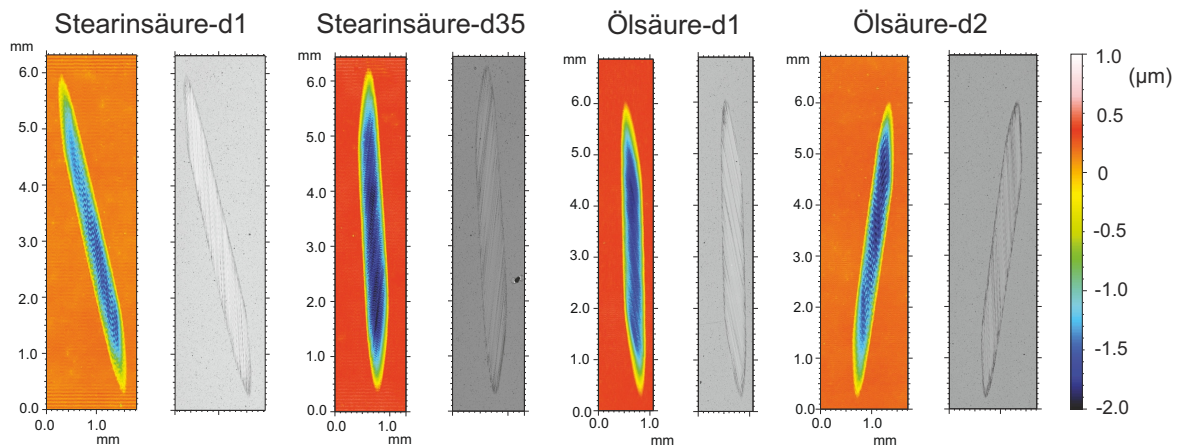
### Stearinsäure und Ölsäure

In Abbildung A.24 sind ergänzend die Reibwertverläufe der mit deuterierten Fettsäuren gelaufenen SRV-Messungen dargestellt. Die Messungen wurden bei 80 °C und 100 N mit einem liegenden Zylinder durchgeführt. Insgesamt lagen die finalen Reibwerte in einem Bereich von 0,044 bis 0,053. Die Reibwerte der bei Stearinsäure-Schmierung durchgeführten Messungen waren etwas höher als bei Ölsäure-Schmierung. Um Unterschiede im Ver-



**Abbildung A.24:** Reibwertmessung mit deuterierten Fettsäuren.

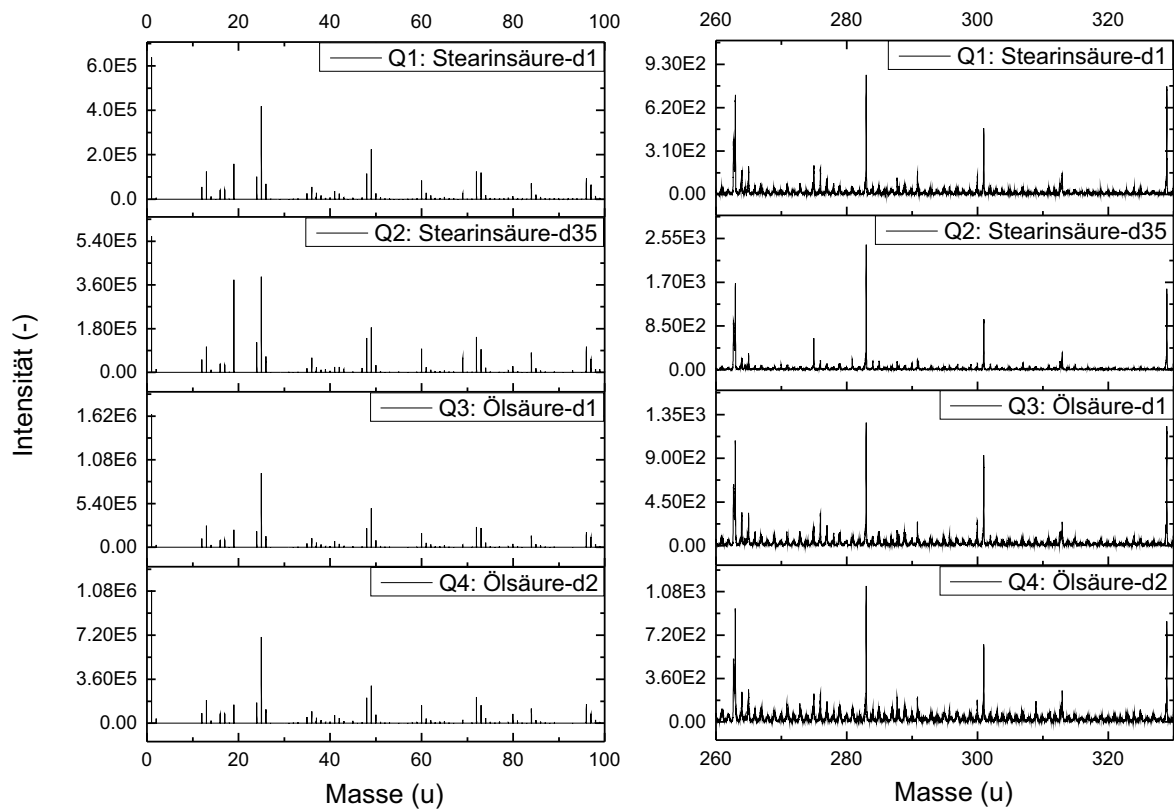
schleiß feststellen zu können, wurden die Reibspuren mittels Konfokalmikroskopie vermessen (Abbildung A.25).



**Abbildung A.25:** Konfokalmikroskopieaufnahmen der Reibspuren nach Schmierung mit deuterierten Fettsäuren.

Ergänzend zur Darstellung der ToF-SIMS-Mappings sind in Abbildung A.26 auszugsweise die Intensitäten im Bereich von 0 u bis 100 u und 260 u bis 330 u dargestellt. Zwar wurden vereinzelt Unterschiede in der Intensität beobachtet (bspw.  $m=18,99$  u), diese waren allerdings auf Verunreinigungen zurückzuführen und es zeigten sich keine noch nicht betrachteten relevanten Unterschiede im Peakmuster.

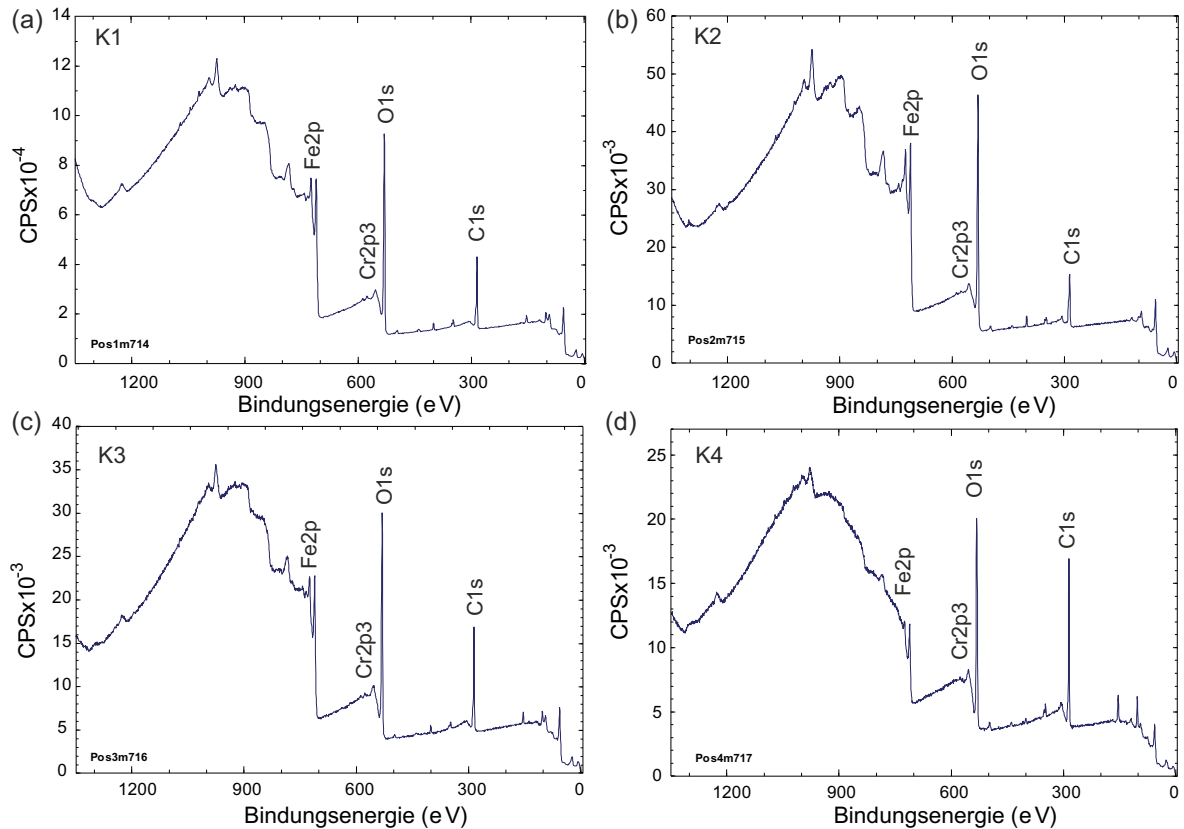
## A.4 Anlagerungen auf Oberflächen



**Abbildung A.26:** Intensität im Massenspektrum für die mit deuterierten Fettsäuren gelaufenen Reibspuren im Bereich von 0 u bis 100 u und 260 u bis 330 u.

## A.4.2 XPS-Messungen an den Gegenkörpern

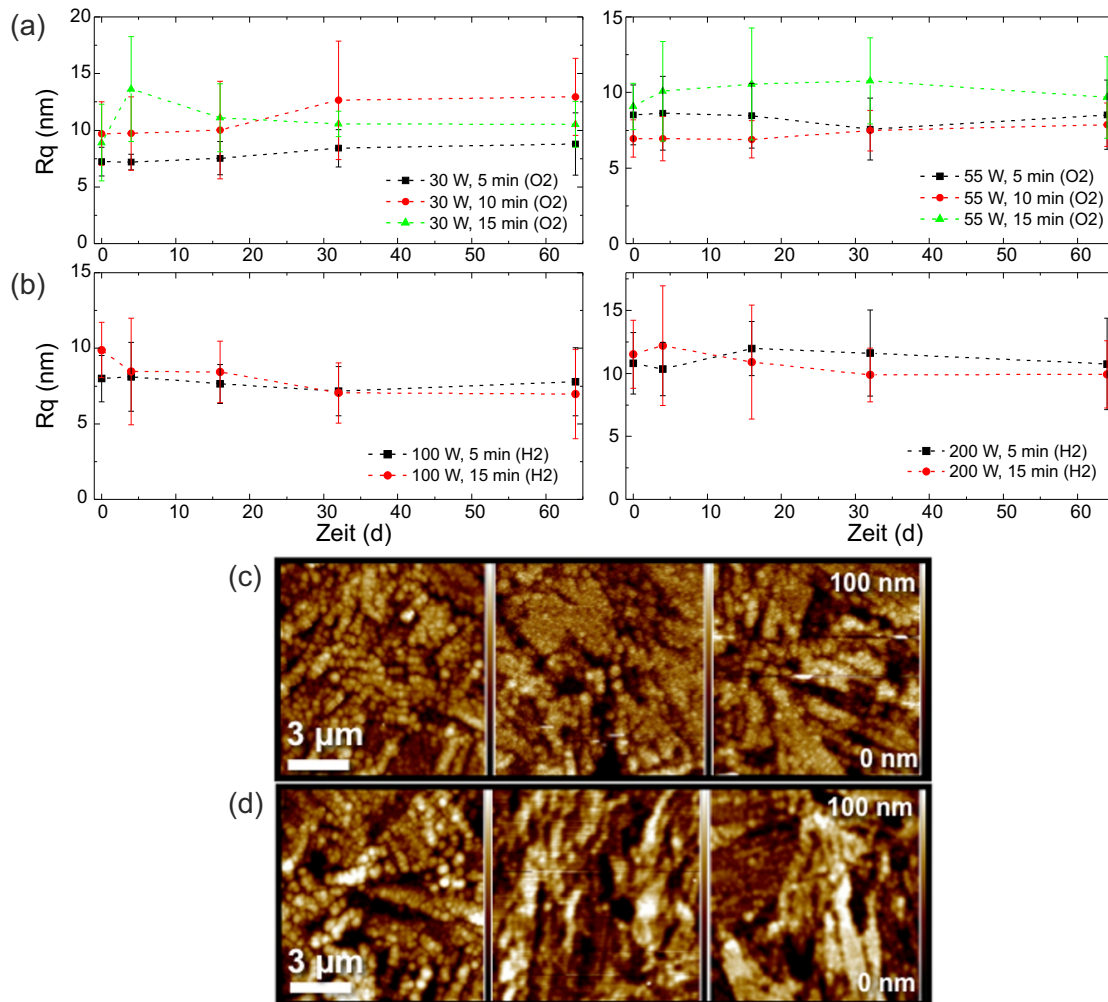
In Abbildung A.27 sind die XPS-Übersichtsspektren der verwendeten Gegenkörperkugeln dargestellt. Aus diesen Spektren wurde die Elementverteilung auf den Kugeln berechnet. Dabei wurde der Fokus auf Kohlenstoff- und Sauerstoffanlagerungen gelegt. Des Weiteren sind die zu Eisen und Chrom zuzuordnenden Peaks eingezeichnet, wobei diese Anlagerungen nicht im Detail ausgewertet wurden.



**Abbildung A.27:** XPS-Spektren der gelaufenen Gegenkörper.

### A.4.3 Plasmabehandlung

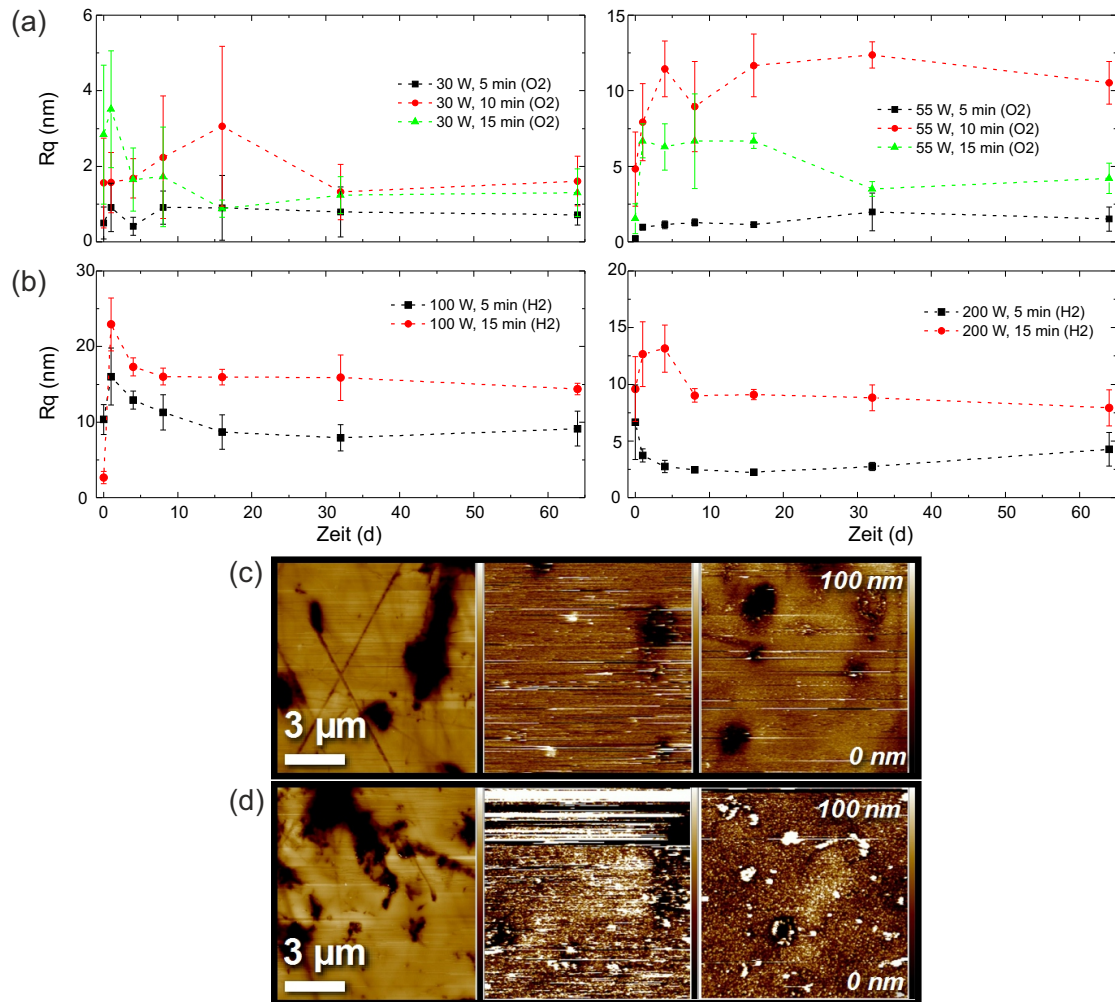
Abbildung A.28 zeigt die Entwicklung der Morphologie der a-C:H-Proben nach der Sauerstoff- bzw. Wasserstoffplasmabehandlung. Die Entwicklung wurde bereits in Abschnitt 5.4.3 erläutert.



**Abbildung A.28:** Morphologie der a-C:H-Schichten über die Zeit nach der Plasmabehandlung:  
 (a) Entwicklung der Rauheitskennwerte nach der Sauerstoffplasmabehandlung,  
 (b) Entwicklung der Rauheitskennwerte nach der Wasserstoffplasmabehandlung,  
 (c) Höhenbilder im intermittierenden Kontaktmodus an Tag 0 (links), Tag 1 (Mitte) und Tag 64 (rechts) nach einer Sauerstoffplasmabehandlung (55 W, 15 min),  
 (d) Höhenbilder im intermittierenden Kontaktmodus nach einer Wasserstoffplasmabehandlung (200 W, 15 min).

Ebenso ist die Entwicklung der Morphologie der ta-C-Schichten nach der Plasmabehandlung in Abbildung A.29 dargestellt.





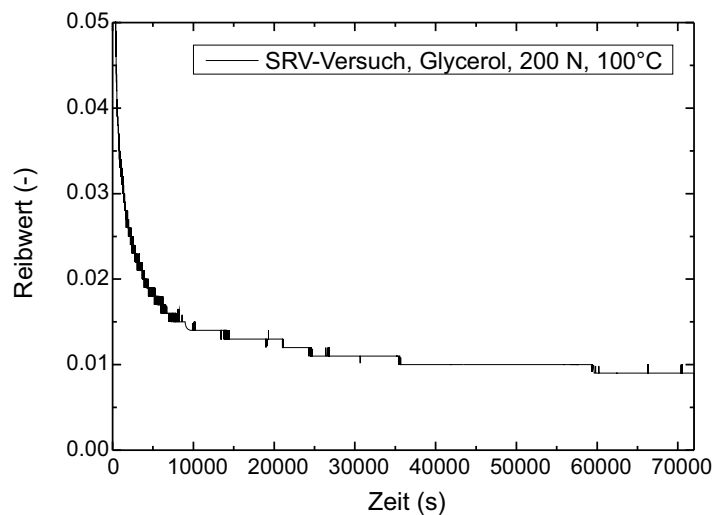
**Abbildung A.29:** Morphologie der ta-C-Schichten über die Zeit nach der Plasmabehandlung:

- (a) Entwicklung der Rauheitskennwerte nach der Sauerstoffplasmabehandlung,
- (b) Entwicklung der Rauheitskennwerte nach der Wasserstoffplasmabehandlung,
- (c) Höhenbilder im intermittierenden Kontaktmodus an Tag 0 (links), Tag 1 (Mitte) und Tag 64 (rechts) nach einer Sauerstoffplasmabehandlung (55 W, 15 min),
- (d) Höhenbilder im intermittierenden Kontaktmodus nach einer Wasserstoffplasmabehandlung (200 W, 15 min).

## A.5 Hybridisierungszustand der ta-C-Schicht

### A.5.1 TEM/EELS-Analyse der ta-C-Schichten und der Verschleißpartikel

Abbildung A.30 zeigt den Reibwertverlauf der 20 h-Messung mit einem liegenden Zylinder bei 200 N und 100 °C. Die in diesem Versuch entstandene Reibspur wurde mittels TEM/EELS auf den Hybridisierungszustand der Schicht untersucht.

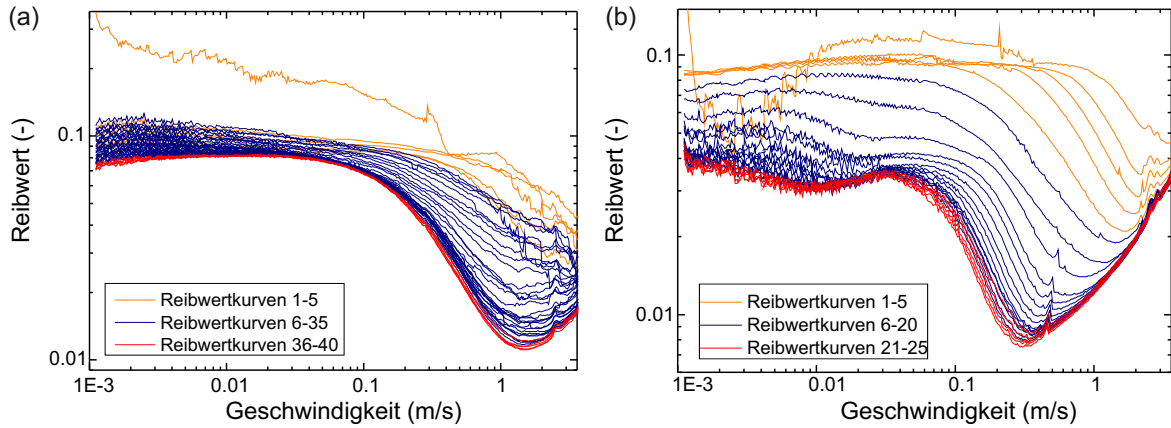


**Abbildung A.30:** SRV-Messung der mit TEM/EELS vermessenen Reibspur.

In beiden Fällen ist anhand der Entwicklung der Stribeck-Kurven zu erkennen, dass die Systeme zunächst einliefen und die Stribeck-Kurven sich von Messung zu Messung änderten. Die erste Kurve zeigte ein sehr unregelmäßiges Verhalten mit hohen Reibwerten, insbesondere im Bereich der Grenzreibung. Dies ist auf einen hohen abrasiven Verschleiß der Rauheitsspitzen zurückzuführen, die zu Beginn abgetragen wurden. Bei der Verwendung von Glycerol sank der Reibwert im Bereich der Grenzreibung von initial etwa 0,1 (erste Messung ausgenommen) auf 0,07 nach 40 Messungen. Außerdem ging das System nach dem Einlauf schneller in den Mischreibungsbereich und das Minimum der Stribeck-Kurve verschob sich zu niedrigeren Geschwindigkeiten. Zusätzlich sank die Reibung im Minimum. Nach etwa 30 Messungen wurde ein quasistationärer Zustand erreicht. Dies ist an den nah beieinander liegenden Stribeck-Kurven zu erkennen (rot).

Im Vergleich dazu zeigte sich für die Messungen mit Ölsäure, dass der Reibwert im Bereich der Grenzreibung deutlich stärker absank. Der initiale Reibwert lag im Bereich des Losbrechens bei etwa 0,09 und nach 25 Messungen bei etwa 0,03 bis 0,04. Der Übergang in die Mischreibung erfolgte nach dem Einlauf früher, wobei die Steigung im Bereich der Mischreibung, im Gegensatz zur Messung mit Glycerol, keine großen Änderungen zeigte. Auch das Minimum verschob sich zu niedrigeren Geschwindigkeiten, sodass das System bereits früher im Bereich der Hydrodynamik war. Dies war auf eine verringerte Rauheit zurückzuführen. Für höhere Rauheiten verschiebt sich das Minimum zu höheren Geschwindigkeiten (vgl. Persson und Scaraggi [177]).

Die Reibwerte im Bereich der Hydrodynamik lagen bei allen Messungen nah beieinander, da in diesem Bereich die Reibung unabhängig von der Rauheitsamplitude ist. Das Minimum der Kurve lag bei Ölsäure-Schmierung, im Vergleich zur Messung mit Glycerol, bei niedrigeren Geschwindigkeiten, was unter anderem auf die niedrigere Viskosität der Ölsäure zurückzuführen ist.



**Abbildung A.31:** Stribeck-Kurven gemessen mit der Tribomesszelle: (a) Glycerol bei 30 N und 120 °C, (b) Ölsäure bei 10 N und 50 °C.

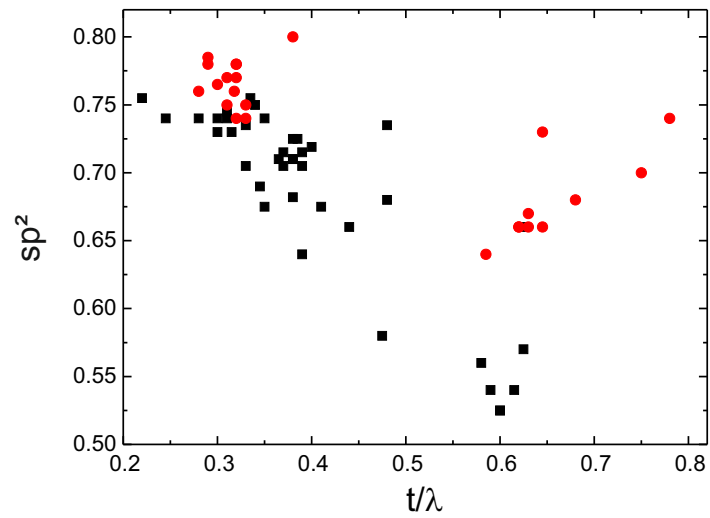
In Abbildung A.32 ist der  $sp^2$ -Hybridisierungsgehalt, der auf Basis von EELS-Messungen bestimmt wurde, aufgetragen über die relative Dicke  $t/\lambda$  (vgl. Zhang et al. [100]). Diese wurde bestimmt aus der Halbwertsbreite des 25 eV-Peaks (Plasmonenstreuung) im Low-Loss-Spektrum. Es sind die Werte der drei FIB-Lamellen der ungelaufenen Schicht dargestellt (schwarz) sowie die Werte der zwei FIB-Lamellen der gelaufenen SRV-Reibspur (rot). Dabei wird das sehr unregelmäßige Verhalten der tribologisch belasteten Schicht deutlich. Für die ungelaufene Schicht zeigt sich in allen FIB-Lamellen die Antikorrelation von relativer Dicke und  $sp^2$ -Gehalt. Um den  $sp^2$ -Gehalt genauer abzuschätzen, wurden die für die ungelaufene Schicht erhaltenen Werte um die Dicke der Lamelle korrigiert, wozu das von Zhang et al. [100] beschriebene Verfahren verwendet wurde. Dabei ergibt sich für den  $sp^2$ -Gehalt die Formel

$$sp^2 = (0,081 \pm 0,01072) \frac{\lambda}{t} + (0,467 \pm 0,029). \quad (A.1)$$

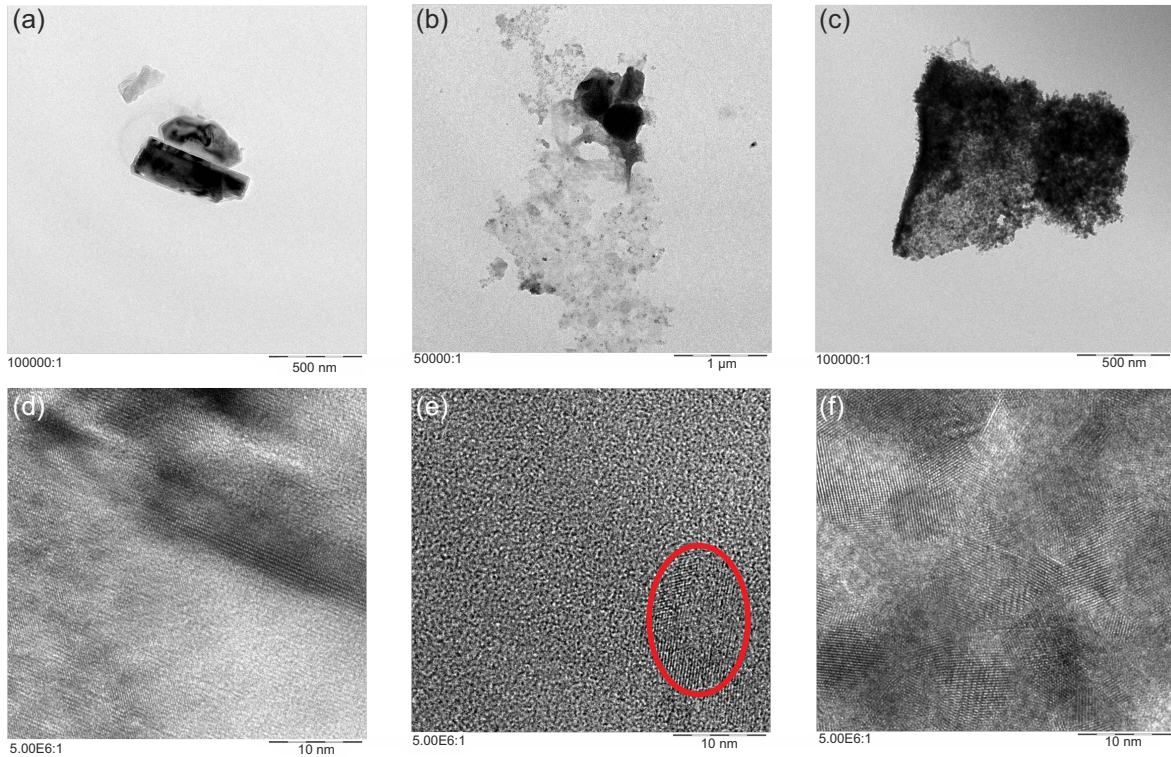
Damit lag der  $sp^2$ -Gehalt der ungelaufenen Schicht bei etwa  $(46,7 \pm 2,9) \%$ , was näher an den zu erwartenden 34 % liegt als der ohne Korrektur berechnete  $sp^2$ -Gehalt, der bei etwa 70 % lag. Somit beträgt der Fehler in der Berechnung des  $sp^2$ -Gehalts fast 50 %. Für die gelaufene Schicht wurde keine eindeutige Korrelation nachgewiesen, weshalb dort kein Fit vorgenommen wurde.

In Abbildung A.33 sind kristalline Verschleißpartikel abgebildet. Es sind die in Ölsäure nachgewiesenen kristallinen Partikel dargestellt, aber die Struktur der kristallinen Partikel war bei Glycerol-Schmierung gleich. In (a-c) sind die kompletten Partikel und in (d-f) hochaufgelöste Ausschnitte aus den darüber abgebildeten Partikeln dargestellt. In (a) ist ein einzelnes kristallines Partikel und in (b) ein kristallines Partikel mit amorphen Rändern abgebildet. In (c) ist eine Agglomeration von kristallinen Verschleißpartikeln dargestellt. Kristalline Verschleißpartikel sind vermutlich auf den Gegenkörperverschleiß, das Substrat oder die Chromschicht, die zwischen Substrat und Kohlenstoffschicht aufgebracht wurde, zurückzuführen.

## A.5 Hybridisierungszustand der ta-C-Schicht



**Abbildung A.32:**  $sp^2$ -Hybridisierungsanteil aufgetragen über die relative Dicke  $t/\lambda$  für fünf FIB-Lamellen. In rot dargestellt sind die Werte für eine Lamelle, in der die gemessenen Werte nicht die Antikorrelation der übrigen Lamellen zeigte.

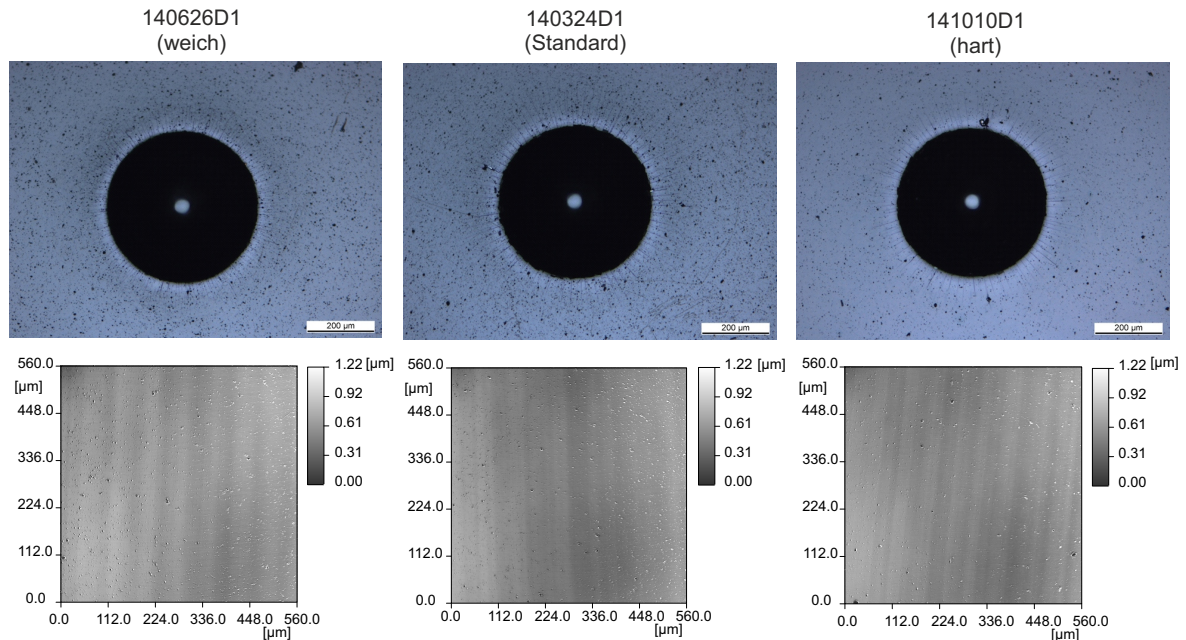


**Abbildung A.33:** TEM-Aufnahmen von Verschleißpartikeln in Ölsäure: (a-c) komplette Partikel, (d-f) Ausschnitte von den Verschleißpartikeln in höherer Auflösung.



A.5.2 Variation des  $sp^2/sp^3$ -Bindungsverhältnisses der ta-C-Schicht

Abbildung A.34 zeigt das Ergebnis des Rockwell-Eindringtests zur Untersuchung der Schichthaftung. Alle Schichten waren der Schichthaftungsklasse zwei zuzuordnen.

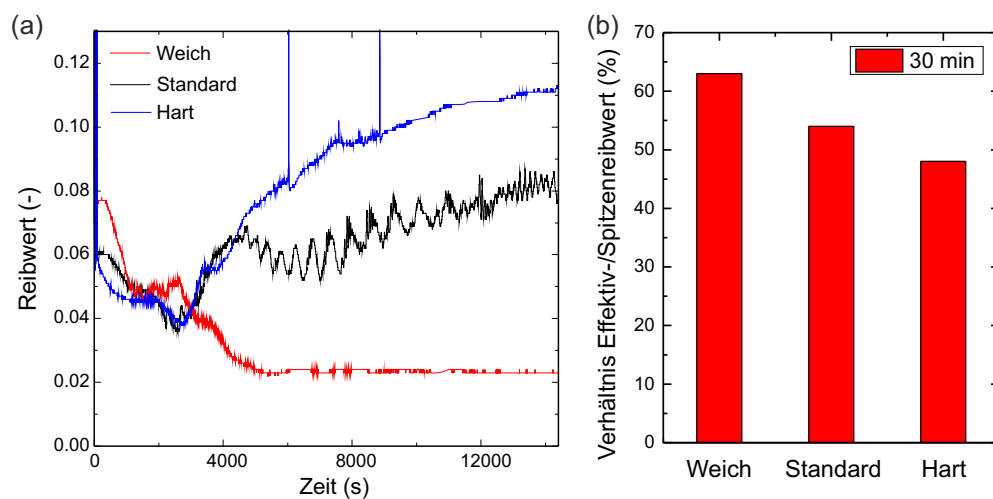


**Abbildung A.34:** Rockwell-Eindringtest zur Schichthaftung sowie die Oberflächenaufnahmen der getesteten ta-C Schichten.

Ergänzend zu den Versuchen mit Glycerol wurden Stichversuche bei Ölsäure-Schmierung durchgeführt. Aufgrund des hohen Verschleißes wurden die Versuche mit einem liegenden Zylinder durchgeführt, sodass die Messung bei einer niedrigeren Pressung vorgenommen werden konnte. Die Versuchstemperatur betrug 100 °C und die Kraft 100 N. Die Reibwertverläufe sind in Abbildung A.35 (a) dargestellt. Bei Ölsäure-Schmierung wurde das HRA-Signal der Sekunde nach 30 min ausgewertet und mit dem Spitzenreiwert verglichen. Zu diesem Zeitpunkt lag für die drei untersuchten Schichtsysteme noch kein Schichtdurchbruch vor und die Spitzenreiwerte lagen in der gleichen Größenordnung. Die Abweichung des Effektiv- zu Spitzenreiwerts war für höhere Schichtärten höher (vgl. Abbildung A.35 (b)), was die Beobachtungen mit Glycerol bestätigt. Alle Systeme wiesen einen hohen Verschleiß auf, wobei die weiche Schichtvariante die Versuchsdauer von 4 h durchhielt, während die beiden anderen Schichten bereits nach weniger als einer Stunde durchgerieben waren.

In Azmmi et al. wird ein höherer Verschleiß für die weichen Schichten beobachtet. Mit Ölsäure wurde im Stichversuch eine höhere Verschleißrate für die harten Schichten beobachtet. Dies kann auf den hohen tribochemischen Verschleiß bei Ölsäure-Schmierung zurückzuführen sein, durch den keine stabile graphitische Grenzschichtbildung möglich war. In Abschnitt 5.5.2 wurde gezeigt, dass nach Ölsäure-Schmierung in Oberflächennähe ein erhöhter  $sp^2$ -Hybridisierungsanteil vorlag, der allerdings keinen stabilen Zustand darstellte, da in allen in der Arbeit durchgeführten Versuchen ein hoher, bis zum Schichtdurchbruch führender, Verschleiß beobachtet wurde. Auf Basis des Stichversuchs ist allerdings keine verlässliche Aussage über die Härteabhängigkeit des Schichtverschleißes bei Verwendung von Ölsäure möglich.

## A.5 Hybridisierungszustand der ta-C-Schicht



**Abbildung A.35:** Reibwerte auf verschiedenen ta-C-Schichten bei Ölsäure-Schmierung: (a) SRV-Messungen mit einem liegenden Zylinder als Gegenkörper (100 N, 100 °C), (b) Verhältnis Effektiv- zu Spitzenreibwert.



---

## Literaturverzeichnis

---

- [1] A. Erdemir and J. Luo. Friction: Special Issue on Superlubricity. *Friction*, 2(2), 2014.
- [2] K. Holmberg, P. Andersson, and A. Erdemir. Global energy consumption due to friction in passenger cars. *Tribol. Int.*, 47:221–234, 2012.
- [3] Europäische Union. Verordnung des Europäischen Parlaments und des Rates zur Festsetzung von Emissionsnormen für neue Personenkraftwagen im Rahmen des Gesamtkonzepts der Gemeinschaft zur Verringerung der CO<sub>2</sub>-Emissionen von Personenkraftwagen und leichten Nutzfahrzeugen, 2009.
- [4] P. H. Jost. Lubrication (Tribology)-A Report on the Present Positions and Industry's Needs. 1966. *London, Engl. Dep. Educ. Sci. HM Station. Off.*, 1966.
- [5] C. Donnet and A. Erdemir. *Tribology of Diamond-Like Carbon Films*. Springer Verlag, 2008.
- [6] M. Sedlaček, B. Podgornik, and J. Vižintin. Tribological properties of DLC coatings and comparison with test results. *Mater. Charact.*, 59(2):151–161, 2008.
- [7] A. Grill. Diamond-like carbon: state of the art. *Diam. Relat. Mater.*, 8(July 1998):428–434, 1999.
- [8] Q. Zeng, F. Yu, and G. Dong. Superlubricity behaviors of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/DLC Films under PAO oil with nano boron nitride additive lubrication. *Surf. Interface Anal.*, 45(8):1283–1290, 2013.
- [9] J. Robertson. Diamond-like amorphous carbon. *Mater. Sci. Eng. R Reports*, 37(4-6):129–281, 2002.
- [10] B. Podgornik and J. Vižintin. Tribological reactions between oil additives and DLC coatings for automotive applications. *Surf. Coatings Technol.*, 200(5-6):1982–1989, 2005.
- [11] T. Haque, A. Morina, A. Neville, R. Kapadia, and S. Arrowsmith. Effect of oil additives on the durability of hydrogenated DLC coating under boundary lubrication conditions. *Wear*, 266:147–157, 2009.
- [12] J. Vetter. 60 years of DLC coatings : Historical highlights and technical review of cathodic arc processes to synthesize various DLC types , and their evolution for industrial applications. *Surf. Coat. Technol.*, 257:213–240, 2014.
- [13] C. Matta, L. Joly-Pottuz, M. I. De Barros Bouchet, J. Martin, M. Kano, Qing Zhang, and W. Goddard. Superlubricity and tribochemistry of polyhydric alcohols. *Phys. Rev. B*, 78(8):085436, 2008.
- [14] N. Azmmi, B. Masripan, K. Ohara, N. Umehara, H. Kousaka, T. Tokoroyama, S. Inami, K. Zushi, and M. Fujita. Hardness effect of DLC on tribological properties for sliding bearing under boundary lubrication condition in additive-free mineral base oil. *Tribol. Int.*, 65:265–269, 2013.
- [15] S. Yazawa, I. Minami, and B. Prakash. Reducing Friction and Wear of Tribological Systems through Hybrid Tribofilm Consisting of Coating and Lubricants. *Lubricants*, 2:90–112, 2014.

- [16] F. Piazza and G. Morell. Wettability of hydrogenated tetrahedral amorphous carbon. *Diam. Relat. Mater.*, 18(1):43–50, 2009.
- [17] S. J. Park, J.-K. Kim, K.-R. Lee, and D.-H. Ko. Humidity dependence of the tribological behavior of diamond-like carbon films against steel ball. *Diam. Relat. Mater.*, 12:1517–1523, 2003.
- [18] M. Moseler, P. Gumbsch, C. Casiraghi, A. Ferrari, and J. Robertson. The ultrasmoothness of diamond-like carbon surfaces. *Science*, 309(5740):1545–8, 2005.
- [19] Y. Yang, Q. Sun, Y.-S. Li, H. Li, and Z.-W. Fu. Nanostructured Diamond Like Carbon Thin Film Electrodes for Lithium Air Batteries. *J. Electrochem. Soc.*, 158(10):1211–1216, 2011.
- [20] A. A. Arie and J. K. Lee. Electrochemical characteristics of lithium metal anodes with diamond like carbon film coating layer. *Diam. Relat. Mater.*, 20(3):403–408, 2011.
- [21] A. Zeng, V. F. Neto, J. J. Gracio, and F. Qi Hua. Diamond-like carbon (DLC) films as electrochemical electrodes. *Diam. Relat. Mater.*, 43:12–22, 2014.
- [22] Z. G. Lu and C. Y. Chung. Electrochemical characterization of diamond like carbon thin films. *Diam. Relat. Mater.*, 17:1871–1876, 2008.
- [23] A. Erdemir and C. Donnet. Tribology of diamond-like carbon films: recent progress and future prospects. *J. Phys. D. Appl. Phys.*, 39(18):R311–R327, 2006.
- [24] M. Björling, P. Isaksson, P. Marklund, and R. Larsson. The Influence of DLC Coating on EHL Friction Coefficient. *Tribol. Lett.*, 47:285–294, 2012.
- [25] Y. Yamauchi, Y. Sasai, S. Kondo, and M. Kuzuya. Chemical diagnosis of DLC by ESR spectral analysis. *Thin Solid Films*, 518(13):3492–3496, 2010.
- [26] M. Björling, R. Larsson, and P. Marklund. The Effect of DLC Coating Thickness on Elastohydrodynamic Friction. *Tribol. Lett.*, 55:353–362, 2014.
- [27] D. Sheeja, B. K. Tay, S. M. Krishnan, and L. N. Nung. Tribological characterization of diamond-like carbon (DLC) coatings sliding against DLC coatings. *Diam. Relat. Mater.*, 12(8):1389–1395, 2003.
- [28] S. K. Field, M. Jarratt, and D. G. Teer. Tribological properties of graphite-like and diamond-like carbon coatings. *Tribol. Int.*, 37(11-12):949–956, 2004.
- [29] L. Bobach, D. Bartel, R. Beilicke, J. Mayer, K. Michaelis, K. Stahl, S. Bachmann, J. Schnagl, and H. Ziegele. Reduction in EHL Friction by a DLC Coating. *Tribol. Lett.*, 60(17):1–13, 2015.
- [30] N. Sharma, N. Kumar, S. Dash, C. R. Das, R. V. Subba Rao, A. K. Tyagi, and B. Raj. Scratch resistance and tribological properties of DLC coatings under dry and lubrication conditions. *Tribol. Int.*, 56:129–140, 2012.
- [31] M. Hirano and K. Shinjo. Atomistic locking and friction. *Phys. Rev. B*, 41(17), 1990.
- [32] K. Shinjo and M. Hirano. Dynamics of friction: superlubric state. *Surf. Sci.*, 283:473–478, 1993.
- [33] K. Shinjo. Superlubricity and frictional anisotropy. *Wear*, 168:121–125, 1993.

- [34] M. Dienwiebel, Gertjan S Verhoeven, N. Pradeep, and J. W. M. Frenken. Superlubricity of Graphite. *Phys. Rev. Lett.*, 92(12):1–4, 2004.
- [35] L. Joly-Pottuz, C. Matta, M. I. De Barros Bouchet, B. Vacher, J. M. Martin, and T. Sagawa. Superlow friction of ta-C lubricated by glycerol: An electron energy loss spectroscopy study. *J. Appl. Phys.*, 102(6), 2007.
- [36] T.-B. Ma, Y.-Z. Hu, L. Xu, L.-F. Wang, and H. Wang. Shear-induced lamellar ordering and interfacial sliding in amorphous carbon films: A superlow friction regime. *Chem. Phys. Lett.*, 514(4-6):325–329, 2011.
- [37] T. Kunze, M. Posselt, S. Gemming, L. Pastewka, and M. Moseler. Wear , Plasticity, and Rehybridization in Tetrahedral Amorphous Carbon. *Tribol. Lett.*, pages 119–126, 2014.
- [38] E. Gnecco and E. Meyer. *Fundamentals of Friction and Wear*. Springer Berlin Heidelberg, 2007.
- [39] M. Kano, Y. Yasuda, Y. Okamoto, Y. Mabuchi, T. Hamada, T. Ueno, J. Ye, S. Konishi, S. Takeshima, J. M. Martin, M. I. De Barros Bouchet, and T. Le Mogne. Ultralow friction of DLC in presence of glycerol mono-oleate (GMO). *Tribol. Lett.*, 18(2):245–251, 2005.
- [40] M. I. De Barros Bouchet, C. Matta, T. Le-Mogne, J. M. Martin, Q. Zhang, W. Goddard, M. Kano, Y. Mabuchi, and J. Ye. Superlubricity mechanism of diamond-like carbon with glycerol. Coupling of experimental and simulation studies. *J. Phys. Conf. Ser.*, 89:012003, 2007.
- [41] C. Matta, M. I. De Barros Bouchet, B. Vachet, and J. M. Martin. Tribochemistry of tetrahedral hydrogen-free amorphous carbon coatings in the presence of OH-containing lubricants. *Lubr. Sci.*, 20:137–149, 2008.
- [42] J. M. Martin, M. I. De Barros Bouchet, C. Matta, Q. Zhang, W. A. Goddard III, S. Okuda, and T. Sagawa. Gas-Phase Lubrication of ta-C by Glycerol and Hydrogen Peroxide . Experimental and Computer Modeling. *J. Phys. Chem. C*, 114:5003–5011, 2010.
- [43] M. I. De Barros-Bouchet, G. Zilibotti, C. Matta, M. C. Righi, L. Vandenbulcke, B. Vacher, and J. M. Martin. Friction of Diamond in Presence of Water Vapor and Hydrogen Gas. Coupling Gas Phase Lubrication and First Principles Studies. *J. Phys. Chem. C*, page 120221194713007, 2012.
- [44] A. R. Konicek, D. S. Grierson, A. V. Sumant, T. A. Friedmann, J. P. Sullivan, P. U. P. A. Gilbert, W. G. Sawyer, and R. W. Carpick. Influence of surface passivation on the friction and wear behavior of ultrananocrystalline diamond and tetrahedral amorphous carbon thin films. *Phys. Rev. B*, 85(15):155448, 2012.
- [45] R. Simic, M. Kalin, J. Kovac, and G. Jaksa. Adsorption of alcohols and fatty acids onto hydrogenated (a-C:H) DLC coatings. *Appl. Surf. Sci.*, 363:466–476, 2016.
- [46] S. Kosarieh, A. Morina, E. Laine, J. Flemming, and A. Neville. The effect of MoDTC-type friction modifier on the wear performance of a hydrogenated DLC coating. *Wear*, 302:890–898, 2013.
- [47] I. Sugimoto, F. Honda, and K. Inoue. Analysis of wear behavior and graphitization of hydrogenated DLC under boundary lubricant with MoDTC. *Wear*, 305(1-2):124–128, 2013.

- [48] B. Vengudusamy, J. H. Green, G. D. Lamb, and H. A. Spikes. Tribology International Behaviour of MoDTC in DLC/DLC and DLC/steel contacts. *Tribol. Int.*, 54:68–76, 2012.
- [49] M. De Feo, M. I. De Barros Bouchet, C. Minfray, T. Le Mogne, F. Meunier, L. Yang, B. Thiebaut, and J. M. Martin. MoDTC lubrication of DLC-involving contacts . Impact of MoDTC degradation. *Wear*, 348-349:116–125, 2016.
- [50] S. Loehlé, C. Matta, C. Minfray, T. Le Mogne, J. M. Martin, R. Iovine, Y. Obara, R. Miura, and A. Miyamoto. Mixed lubrication with C18 fatty acids: Effect of unsaturation. *Tribol. Lett.*, 53(1):319–328, 2014.
- [51] S. Loehlé, C. Matta, C. Minfray, T. Le Mogne, R. Iovine, Y. Obara, A. Miyamoto, and J. M. Martin. Mixed lubrication of steel by C18 fatty acids revisite . Part I: Toward the formation of carboxylate. *Tribol. Int.*, 82:218–227, 2015.
- [52] S. Loehlé, C. Matta, C. Minfray, T. Le Mogne, R. Iovine, and Y. Obara. Mixed lubrication of steel by C18 fatty acids revisited . Part II : Influence of some key parameters. *Tribol. Int.*, 94:207–216, 2016.
- [53] GfT. GfT Arbeitsblatt 7: Tribologie.
- [54] J. D. Schall, G. Gao, and J. A. Harrison. Effects of Adhesion and Transfer Film Formation on the Tribology of Self-Mated DLC Contacts. *J. Phys. Chem. C*, 114:5321–5330, 2010.
- [55] J. N. Israelachvili. *Intermolecular and Surface Forces*. Elsevier, 3. edition, 2011.
- [56] H.-J. Butt, K. Graf, and M. Kappl. *Physics and Chemistry of Interfaces*. Wiley-VCH, Weinheim, 1 edition, 2011.
- [57] H. Ibach and H. Lüth. *Festkörperphysik*. Springer Verlag, 7. edition, 2009.
- [58] C. E. Mortimer and U. Müller. *Chemie*. Thieme, 8. edition, 2001.
- [59] Valentin L. Popov. *Kontaktmechanik und Reibung*. Springer, 2 edition, 2010.
- [60] Horst Czichos and Karl-Heinz Habig. *Tribologie-Handbuch*. Vieweg+Teubner Verlag, 3. edition, 2010.
- [61] H. Hertz. Über die Berührung fester elastischer Körper. *J. für die reine und Angew. Math.*, 171:156–171, 1881.
- [62] A. Böge. *Technische Mechanik*. Vieweg+Teubner Verlag, 28. edition, 2009.
- [63] K. L. Johnson, K. Kendall, and A. D. Roberts. Surface energy and the contact of elastic solids. *Proc. R. Soc. London. Ser. A*, 324(1558):301–313, 1971.
- [64] B. V. Derjaguin, V. M. Muller, and Yu. P. Toporov. Effect of Contact Deformations on the Adhesion of Particles. *J. Colloid Interface Sci.*, 53(2), 1975.
- [65] R. W. Carpick, D. F. Ogletree, and M. Salmeron. A General Equation for Fitting Contact Area and Friction vs Load Measurements. *J. Colloid Interface Sci.*, 211:395–400, 1999.
- [66] J. F. Archard. Elastic Deformation and the Laws of Friction. *Proc. R. Soc. A*, 243:190–205, 1957.

- [67] B. N. J. Persson, F. Bucher, and B. Chiaia. Elastic contact between randomly rough surfaces: Comparison of theory with numerical results. *Phys. Rev. B*, 65:1–7, 2002.
- [68] J. A. Greenwood and J. B. P. Williamson. Contact of Nominally Flat Surfaces. *Proc. R. Soc. London*, 295(December), 1966.
- [69] B. N. J. Persson. Elastoplastic Contact between Randomly Rough Surfaces. *Phys. Rev. Lett.*, 87(11):1–4, 2001.
- [70] B. N. J. Persson. Theory of rubber friction and contact mechanics. *J. Chem. Phys.*, 3840(2001), 2015.
- [71] I. Nogueira, a.M. Dias, R. Gras, and R. Progni. An experimental model for mixed friction during running-in. *Wear*, 253(5-6):541–549, sep 2002.
- [72] P. Blau. *Friction, Lubrication, and Wear Technology*. ASM International, 1992.
- [73] H.A. Spikes. Mixed Lubrication - an Overview. *Lubr. Sci.*, 9-3:221–253, 1997.
- [74] H. A. Spikes and A. V. Olver. Basics of Mixed Lubrication. *Leaf Coppin*, 00(November), 2003.
- [75] H. J. Leeuwen and M. J. W. Schouten. Die Elastohydrodynamik: Geschichte und Neuentwicklungen. *VDI Berichte NR. 1207*, 1995.
- [76] H. Blok. The Flash Temperature Concept. *Wear*, 6:483–494, 1960.
- [77] P. L. Menezes, C. J. Reeves, and M. R. Lovell. *Tribology for Scientists and Engineers*. Springer, 2013.
- [78] Verein Deutscher Ingenieure. VDI 2840: Kohlenstoffschichten: Grundlagen, Schichttypen und Eigenschaften. Technical Report November, 2005.
- [79] P. Studt. Boundary lubrication: adsorption of oil additives on steel and ceramic surfaces and its influence on friction and wear. *Tribol. Int.*, 1989.
- [80] R. Simic and M. Kalin. Comparison of Alcohol and Fatty Acid Adsorption on Hydrogenated DLC Coatings Studied by AFM and Tribological Tests. *J. Mech. Eng.*, 59:707–718, 2013.
- [81] R. Simic and M. Kalin. Adsorption mechanisms for fatty acids on DLC and steel studied by AFM and tribological experiments. *Appl. Surf. Sci.*, 283:460–470, 2013.
- [82] M. Godet. Third-bodies in tribology. *Wear*, 136:29–45, 1990.
- [83] P. J. Blau. On the nature of running-in. *Tribol. Int.*, 38(2005):1007–1012, 2005.
- [84] J. A. Williams. Wear and wear particles-some fundamentals. *Tribol. Int.*, 38:863–870, 2005.
- [85] M. I. De Barros Bouchet, C. Matta, B. Vacher, T. Le Mogne, J. M. Martin, J. von Lautz, T. Ma, L. Pastewka, J. Otschik, P. Gumbsch, and M. Moseler. Energy filtering transmission electron microscopy and atomistic simulations of tribo-induced hybridization change of nanocrystalline diamond coating. *Carbon N. Y.*, 7(0), 2015.
- [86] J. von Lautz, L. Pastewka, P. Gumbsch, and M. Moseler. Molecular Dynamic Simulation of Collision-Induced Third-Body Formation in Hydrogen-Free Diamond-Like Carbon Asperities. *Tribol. Lett.*, 63(26), 2016.

- [87] M. Hirano. Superlubricity: a state of vanishing friction. *Wear*, 254(10):932–940, jul 2003.
- [88] C. Q. Sun, Y. Sun, Y. Ni, X. Zhang, J. Pan, X.-H. Wang, J. Zhou, L.-T. Li, W. Zheng, S. Yu, L. K. Pan, and Z. Sun. Coulomb Repulsion at the Nanometer-Sized Contact : A Force Driving Superhydrophobicity, Superfluidity, Superlubricity, and Supersolidity. *J. Phys. Chem. C*, 113:20009–20019, 2009.
- [89] V. L. Popov and J. A. T. Gray. Prandtl-Tomlinson model : History and applications in friction , plasticity , and nanotechnologies. *Zeitschrift für Angew. Math. und Mech.*, 708(9):683–708, 2012.
- [90] A. Socoliuc, R. Bennewitz, E. Gnecco, and E. Meyer. Transition from Stick-Slip to Continuous Sliding in Atomic Friction : Entering a New Regime of Ultralow Friction. *Phys. Rev. Lett.*, 92(13):1–4, 2004.
- [91] Y. Liu, A. Erdemir, and E. I. Meletis. A study of the wear mechanism of diamond-like carbon films. *Surf. Coatings Technol.*, 82(1-2):48–56, jul 1996.
- [92] Y. Liu, A. Erdemir, and E. I. Meletis. An investigation of the relationship between graphitization and frictional behavior of DLC coatings. *Surf. Coatings Technol.*, 87:564–568, 1996.
- [93] Y. Liu and E. I. Meletis. Evidence of graphitization of diamond-like carbon films during sliding wear. *J. Mater. Sci.*, 32:3491–3495, 1997.
- [94] E. Meyer and E. Gnecco. Superlubricity on the nanometer scale. *Friction*, 2(2):106–113, 2014.
- [95] A. Erdemir. The role of hydrogen in tribological properties of diamond-like carbon films. *Surf. Coatings Technol.*, 146-147:292–297, 2001.
- [96] H.-J. Scheibe, M. Leonhardt, A. Leson, C.-F. Meyer, T. Stucky, and V. Weihnacht. Abscheidung superharter Kohlenstoffsichten mittels Laser-Arco auf dem Weg vom Labor in die industrielle Serienfertigung. *Vak. Forsch. und Prax.*, 20(6):26–31, dec 2008.
- [97] A. Leson, G. Englberger, D. Hammer, S. Makowski, C.-F. Meyer, M. Leonhard, H.-J. Scheibe, and V. Weihnacht. Diamantartige Kohlenstoffsichten steigern die Effizienz. *Vak. Forsch. und Prax.*, 27(4), 2015.
- [98] V. Weihnacht and B. Schultrich. Verfahren zur Bearbeitung von Oberflächen mit einer Beschichtung aus hartem Kohlenstoff, 2007.
- [99] X. Zhang, R. Schneider, E. Müller, M. Mee, S. Meier, and P. Gumbsch. Electron microscopic evidence for a tribologically induced phase transformation as the origin of wear in diamond Electron microscopic evidence for a tribologically induced phase transformation as the origin of wear in diamond. *J. Appl. Phys.*, 115, 2014.
- [100] X. Zhang, R. Schneider, E. Müller, and D. Gerthsen. Practical aspects of the quantification of sp<sup>2</sup>-hybridized carbon atoms in diamond-like carbon by electron energy loss spectroscopy. *Carbon N. Y.*, 102:198–207, 2016.
- [101] DIN EN 1071-2:2003-03 (D) Hochleistungskeramik- Verfahren zur Prüfung keramischer Schichten- Teil 2: Bestimmung der Schichtdicke mit dem Kalottenschleifverfahren, 2003.



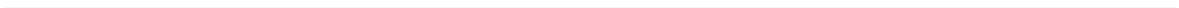
- [102] W. C. Oliver and G. M. Pharr. An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments. *J. Mater. Res.*, 7, 1992.
- [103] M. S. Bobji, S. K. Biswas, and J. B. Pethica. Effect of roughness on the measurement of nanohardness-a computer simulation study. *Appl. Phys. Lett.*, 71(1059):22–25, 1997.
- [104] M. S. Bobji and S. K. Biswas. Deconvolution of hardness from data obtained from nanoindentation of rough surfaces. *J. Mater. Res.*, 14(6), 1999.
- [105] A. J. Perry. The adhesion of chemically vapour-deposited hard coatings to steel- The scratch test. *Thin Solid Films*, 78:77–93, 1981.
- [106] A. J. Perry. Scratch adhesion testing of hard coatings. *Thin Solid Films*, 107:167–180, 1983.
- [107] J. Valli. A review of adhesion test methods for thin hard coatings. *J. Vac. Sci. Technol. A*, 4(3007), 1986.
- [108] Verein Deutscher Ingenieure. VDI 3198: Beschichten von Werkzeugen der Kaltmassivumformung, 1992.
- [109] N. Vidakis, A. Antoniadis, and N. Bilalis. The VDI 3198 indentation test evaluation of a reliable qualitative control for layered compounds. *J. Mater. Process. Technol.*, 143-144:481–485, 2003.
- [110] DIN EN ISO 25178-2:2012 Oberflächenbeschaffenheit: Flächenhaft- Teil 2: Begriffe und Oberflächen-Kenngrößen, 2012.
- [111] M. Varenberg, I. Etsion, and G. Halperin. An improved wedge calibration method for lateral force in atomic force microscopy. *Rev. Sci. Instrum.*, 74(7):3362–3367, 2003.
- [112] B. Bhushan. *Nanotribology and Nanomechanics*. Springer, 2nd editio edition, 2008.
- [113] T. Mang. *Encyclopedia of Lubricants and Lubrication*. Springer Berlin Heidelberg, 2014.
- [114] F. Wolf. Tribologie auf Rheometern: Prinzipien und Applikationen. *Tribologie+Schmierungstechnik*, 2013.
- [115] S. Korres and M. Dienwiebel. Design and construction of a novel tribometer with online topography and wear measurement. *Rev. Sci. Instrum.*, 81, 2010.
- [116] T. Young. An Essay on the Cohesion of Fluids. *Philos. Trans. R. Soc. London*, 1804.
- [117] A. M. Dupré and P. Dupré. *Theorie Mécanique de la Chaleur*. Gauthier-Villars, 1869.
- [118] M. E. Schrader. Young- Dupre Revisited. *Langmuir*, 11:3585–3589, 1995.
- [119] R. N. Wenzel. Resistance of Solid Surfaces to Wetting by Water. *Ind. Eng. Chem.*, 28(8):988–994, 1936.
- [120] R. F. Egerton. *Physical Principles of Electron Microscopy*. Springer, 2005.
- [121] X. Zhang. *TEM and STEM / EELS Studies of Diamond-Like Carbon (DLC) Films and Diamond Films*. PhD thesis, Karlsruher Institut für Technologie, 2014.
- [122] P. Mérel, M. Tabbal, M. Chaker, S. Moisa, and J. Margot. Direct evaluation of the  $sp^3$  content in diamond-like-carbon films by XPS. *Appl. Surf. Sci.*, 136:105–110, 1998.

- [123] S. T. Jackson and R. G. Nuzzo. Determining hybridization differences for amorphous carbon from the XPS C1s envelope. *Appl. Phys. Lett.*, 90:195–203, 1995.
- [124] J. F. Moulder and J. Chastain. *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy: A Reference Book of Standard Spectra for Identification and Interpretation of XPS Data*. Physical Electronics, 1995.
- [125] J. Y. Jao, S. Han, L. S. Chang, Y. C. Chen, C. Lung. Chang, and H. C. Shih. Formation and characterization of DLC:Cr:Cu multi-layers coating using cathodic arc evaporation. *Diam. Relat. Mater.*, 18(2-3):368–373, 2009.
- [126] Y. Taki and O. Takai. XPS structural characterization of hydrogenated amorphous carbon thin films prepared by shielded arc ion plating. *Thin Solid Films*, 316:45–50, 1998.
- [127] Y. Mabuchi, T. Higuchi, and V. Weihnacht. Effect of  $sp^2/sp^3$  bonding ratio and nitrogen content on friction properties of hydrogen-free DLC coatings. *Tribol. Int.*, 62:130–140, 2013.
- [128] S. Antusch, M. Dienwiebel, E. Nold, P. Albers, U. Spicher, and M. Scherge. On the tribochemical action of engine soot. *Wear*, 269(1-2):1–12, 2010.
- [129] K. A. H. Al Mahmud, M. Varman, M. A. Kalam, H. H. Masjuki, H. M. Mobarak, and N. W. M. Zulki. Tribological characteristics of amorphous hydrogenated (a-C:H) and tetrahedral (ta-C) diamond-like carbon coating at different test temperatures in the presence of commercial lubricating oil. *Surf. Coat. Technol.*, 245:133–147, 2014.
- [130] H. Li, T. Xu, C. Wang, J. Chen, H. Zhou, and H. Liu. Friction behaviors of hydrogenated diamond-like carbon film in different environment sliding against steel ball. *Appl. Surf. Sci.*, 249(1-4):257–265, 2005.
- [131] H. Li, T. Xu, C. Wang, J. Chen, H. Zhou, and H. Liu. Friction-induced physical and chemical interactions among diamond-like carbon film , steel ball and water and / or oxygen molecules. *Diam. Relat. Mater.*, 15:1228–1234, 2006.
- [132] J. T. Titantah and D. Lamoen. Technique for the  $sp^2/sp^3$  characterization of carbon materials: Ab initio calculation of near-edge structure in electron-energy-loss spectra. *Phys. Rev. B*, 075115:1–9, 2004.
- [133] J. Bruley, D. B. Williams, J. J. Cuomo, and D. P. Pappas. Quantitative near-edge structure analysis of diamond-like carbon in the electron microscope using a two-window method. *J. Microsc.*, 180:22–32, 1995.
- [134] S. D. Berger, D. R. Mckenzie, and P. J. Martin. EELS analysis of vacuum arc-deposited diamond-like films. *Philos. Mag. Lett.*, 1988.
- [135] C. Hebert, P. Schattschneider, H. Franco, B. Jouffrey, and C. He. ELNES at magic angle conditions. *Ultramicroscopy*, 106:1139–1143, 2006.
- [136] A. C. Ferrari and J. Robertson. Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon. *Phys. Rev. B*, 61(20):95–107, 2000.
- [137] A. C. Ferrari and J. Robertson. Resonant Raman spectroscopy of disordered , amorphous , and diamondlike carbon. *Phys. Rev. B*, 64(February):1–13, 2001.
- [138] A. C. Ferrari. Determination of bonding in diamond-like carbon by Raman spectroscopy. *Diam. Relat. Mater.*, 11:1053–1061, 2002.

- [139] A. C. Ferrari and J. Robertson. Raman spectroscopy of amorphous, nanostructured, diamond-like carbon, and nanodiamond. *Philos. Trans. A. Math. Phys. Eng. Sci.*, 362(1824):2477–512, nov 2004.
- [140] A. Benninghoven. Surface Investigation of Solids by the statical Method of Secondary Ion Mass Spectroscopy (SIMS). *Surf. Sci.*, 35:427–457, 1973.
- [141] A. Benninghoven. Surface analysis by secondary ion mass spectrometry (SIMS). *Surf. Sci.*, 299:246–260, 1994.
- [142] A. Benninghoven. Chemical Analysis of Inorganic and Organic Surfaces and Thin Films by Static Time-of-Flight Secondary Ion Mass Spectrometry (TOF-SIMS). *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 33:1023–1043, 1994.
- [143] Deutsches Institut für Normung. DIN 51834-2: Prüfung von Schmierstoffen- Tribologische Prüfungen im translatorischen Oszillations-Prüfgerät-Teil 2: Bestimmung von Reibungs- und Verschleißmessgrößen für Schmieröle. Technical report, 2004.
- [144] Deutsches Institut für Normung. DIN 5401: Kugeln für Wälzlager und allgemeinen Industriebedarf, 2002.
- [145] J. Li, C. Zhang, L. Ma, Y. Liu, and J. Luo. Superlubricity achieved with mixtures of acids and glycerol. *Langmuir*, 29(1):271–5, 2013.
- [146] M. I. De Barros Bouchet, C. Matta, T. Le Mogne, J. M. Martin, T. Sagawa, S. Okuda, and M. Kano. Improved mixed and boundary lubrication with glycerol-diamond technology. *Tribology*, 1(1), 2007.
- [147] S. Campen, J. Green, G. Lamb, D. Atkinson, and H. Spikes. On the Increase in Boundary Friction with Sliding Speed. *Tribol. Lett.*, pages 237–248, 2012.
- [148] S. M. Lundgren, M. Ruths, K. Danerlöv, and K. Persson. Effects of unsaturation on film structure and friction of fatty acids in a model base oil. *J. Colloid Interface Sci.*, 326:530–536, 2008.
- [149] J. M. Martin, C. Matta, M. I. De Barros Bouchet, C. Forest, T. Le Mogne, T. Dubois, and M. Mazarin. Mechanism of friction reduction of unsaturated fatty acids as additives in diesel fuels. *Friction*, 1(3):252–258, 2013.
- [150] R. R. Sahoo and S. K. Biswas. Frictional response of fatty acids on steel. *J. Colloid Interface Sci.*, 333(2):707–718, 2009.
- [151] M. Kano, J. M. Martin, K. Yoshida, and M. I. De Barros Bouchet. Super-low friction of ta-C coating in presence of oleic acid. *Friction*, 2(2):156–163, 2014.
- [152] K. Yoshida, M. Kano, and M. Masuko. Effect of polar groups in lubricants on sliding speed dependent friction coefficients of DLC coatings. *Tribology*, 9(1):54–61, 2015.
- [153] R. Pastorelli, A. C. Ferrari, M. G. Beghi, C. E. Bottani, and J. Robertson. Elastic constants of ultrathin diamond-like carbon films. *Diam. Relat. Mater.*, 9:825–830, 2000.
- [154] M. Kalin and M. Polajnar. The effect of wetting and surface energy on the friction and slip in oil-lubricated contacts. *Tribol. Lett.*, 52(2):185–194, 2013.
- [155] M. Kalin and M. Polajnar. The correlation between the surface energy, the contact angle and the spreading parameter, and their relevance for the wetting behaviour of DLC with lubricating oils. *Tribol. Int.*, 66:225–233, 2013.

- [156] M. Kalin and M. Polajnar. The wetting of steel, DLC coatings, ceramics and polymers with oils and water: The importance and correlations of surface energy, surface tension, contact angle and spreading. *Appl. Surf. Sci.*, 293:97–108, 2014.
- [157] R. Hauert. An overview on the tribological behavior of diamond-like carbon in technical and medical applications. *Tribol. Int.*, 37(11-12):991–1003, nov 2004.
- [158] J. Li, C. Zhang, and J. Luo. Investigation of the difference in liquid superlubricity between water- and oil-based lubricants. *RSC Adv.*, 5:63827–63833, 2015.
- [159] L. Dai, V. Sorkin, and Y.-W. Zhang. Effect of Surface Chemistry on the Mechanisms and Governing Laws of Friction and Wear. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2016.
- [160] J. A. Seitz. *Charakterisierung hoch belasteter amorpher wasserstoffhaltiger Kohlenstoffbeschichtungen zur tribologischen Anwendung auf Ventiltriebskomponenten*. PhD thesis, Universität Augsburg, 2012.
- [161] X. Wu, T. Ohana, A. Tanaka, and T. Kubo. Tribochemical investigation of DLC coating in water using stable isotopic tracers. *Appl. Surf. Sci.*, 254:3397–3402, 2008.
- [162] J. Fontaine, T. Le Mogne, J. L. Loubet, and M. Belin. Achieving superlow friction with hydrogenated amorphous carbon: some key requirements. *Thin Solid Films*, 482:99–108, 2005.
- [163] A. Erdemir, C. Bindal, J. Pagan, and P. Wilbur. Characterization of transfer layers on steel surfaces sliding against diamond-like hydrocarbon films in dry nitrogen. *Surf. Coat. Technol.*, 76-77:559–563, 1995.
- [164] A. Erdemir, C. Bindal, G. R. Fenske, C. Zuiker, and P. Wilbur. Characterization of Transfer Layers forming on Surfaces sliding against Diamond-Like Carbon. *Surf. Coat. Technol.*, 86-87, 1996.
- [165] A. Joshi and R. Nimmagadda. Erosion of diamond films and graphite in oxygen plasma. *J. Mater. Res.*, 6(7):1484–1490, 1991.
- [166] D. H. C. Chua, J. Hsieh, X. Gao, D. Qi, S. Chen, B. Varghese, C. Haur Sow, S. Wee, J. Lu, K. Ping Loh, X. Yu, and H. O. Moser. Effects and thermal stability of hydrogen microwave plasma treatment on tetrahedral amorphous carbon films by in situ ultraviolet photoelectron spectroscopy. *J. Appl. Phys.*, 106, 2009.
- [167] C. Jongwannasiri and S. Watanabe. Effects of RF Power and Treatment Time on Wettability of Oxygen Plasma-Treated Diamond-like Carbon Thin Films. *Int. J. Chem. Eng. Appl.*, 5(1):13–16, 2014.
- [168] Z. Li, Y. Wang, A. Kozbial, G. Shenoy, F. Zhou, R. McGinley, P. Ireland, B. Morganstein, A. Kunkel, Sumedh P Surwade, Lei Li, and Haitao Liu. Effect of airborne contaminants on the wettability of supported graphene and graphite. *Nat. Mater.*, 12(10):925–931, 2013.
- [169] H. Abdullah Tasdemir, M. Wakayama, T. Tokoroyama, H. Kousaka, N. Umehara, Y. Mabuchi, and T. Higuchi. Ultra-low friction of tetrahedral amorphous diamond-like carbon (ta-C DLC) under boundary lubrication in poly alpha-olefin (PAO) with additives. *Tribol. Int.*, 65:286–294, 2013.
- [170] S. Bachmann, M. Schulze, J. Morasch, S. Hesse, L. Hussein, L. Krell, J. Schnagl, R. W. Stark, and S. Narayan. Aging of oxygen and hydrogen plasma discharge treated a-C:H and ta-C coatings. *Appl. Surf. Sci.*, 371:613–623, 2016.

- [171] D. Y. Yun, W. S. Choi, Y. S. Park, and B. Hong. Effect of H<sub>2</sub> and O<sub>2</sub> plasma etching treatment on the surface of diamond-like carbon thin film. *Appl. Surf. Sci.*, 254(23):7925–7928, 2008.
- [172] G. Moras, L. Pastewka, P. Gumbsch, and M. Moseler. Formation and Oxidation of Linear Carbon Chains and Their Role in the Wear of Carbon Materials. *Tribol. Lett.*, 44:355–365, 2011.
- [173] X. Tao, Z. Jiazheng, and X. Kang. The ball-bearing effect of diamond nanoparticles as an oil additive. *J. Phys. D. Appl. Phys.*, 29:2932–2937, 1996.
- [174] Z. Chen, Y. Liu, and J. Luo. Superlubricity of nanodiamonds glycerol colloidal solution between steel surfaces. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, 489:400–406, 2016.
- [175] H. D. Huang, J. P. Tu, L. P. Gan, and C. Z. Li. An investigation on tribological properties of graphite nanosheets as oil additive. *Wear*, 261:140–144, 2006.
- [176] K. Yamamoto and K. Matsukado. Effect of hydrogenated DLC coating hardness on the tribological properties under water lubrication. *Tribol. Int.*, 39:1609–1614, 2006.
- [177] B. N. J. Persson and M. Scaraggi. Lubricated sliding dynamics: Flow factors and Striebeck curve. *Eur. Phys. J. E*, 34(10):113, 2011.





---

**Lebenslauf**

---

**Persönliche Daten:**

Name Svenja Katharina Bachmann

Geburtsort Essen

**Ausbildung:**

1999-2008 B.M.V.-Gymnasium (Abitur 2008), Essen

10/2008-09/2010 Universität Duisburg-Essen, Physikstudium

10/2010-03/2011 Universität Granada (Spanien), Erasmus-Auslandssemester, Physikstudium (Bachelor)

04/2011-03/2012 Universität Duisburg-Essen, Physikstudium (Bachelor)  
Abschluss: Bachelor of Science, Physik

04/2012-10/2013 Universität Duisburg-Essen, Physikstudium (Master)  
Abschluss: Master of Science, Physik

01/2014-09/2017 TU Darmstadt, Physics of Surfaces (Prof. Stark), Doktorand

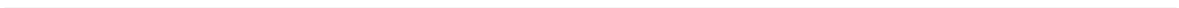
**Arbeit:**

10/2012-09/2013 Fraunhofer USA Inc., Center for Coatings and Laser Applications, Praktikum/ Master-Arbeit

10/2013-12/2013 Universität Duisburg-Essen, Wissenschaftlicher Mitarbeiter

01/2014-10/2016 BMW AG, Vorentwicklung und Innovationsmanagement (bis 02/2016), Technologieentwicklung Verbrennungs- und Elektromotoren (ab 03/2016), Doktorand (ProMotion-Programm)

11/2016-Jetzt Siemens eAircraft, Entwicklung elektrischer Maschinen



---

## Danksagung

---

Zum Schluss möchte ich mich bei meinen Wegbegleitern an der TU Darmstadt, bei der BMW AG, dem BMWi und den Projektpartnern sowie bei meinen Freunden und meiner Familie bedanken, ohne deren Unterstützung diese Arbeit nicht möglich gewesen wäre.

Ein besonderer Dank gilt Prof. Dr. Robert W. Stark für die unkomplizierte Betreuung dieser Arbeit und die zahlreichen Anregungen. Nur dadurch war es mir möglich, mich dem spannenden Thema der Tribologie auf DLC-Schichten bei der BMW AG zu widmen.

Außerdem möchte ich mich bei der Arbeitsgruppe „Physics of Surfaces“ bedanken, die mich bei meinen Besuchen in Darmstadt immer freundlich aufgenommen hat und mir immer mit Rat und Tat beiseite stand. Allen voran sei Dr. Suman Narayan genannt, die die durchgeführten Messungen und die Veröffentlichung in Darmstadt koordiniert hat. Des Weiteren danke ich Marcus Schulze für die vielen administrativen Hilfestellungen, durch die die Arbeit trotz der räumlichen Distanz von München und Darmstadt möglich war.

Auch bei der BMW AG möchte ich mich bei vielen Leuten bedanken. Insbesondere danke ich Dr. Johann Schnagl für die Einführung in das damals für mich neue Gebiet der Tribologie, für die Betreuung der Arbeit bei BMW und die vielen Ideen, mit denen er zur Arbeit beigetragen hat. Auch bei Lisa Krell möchte ich mich dafür bedanken, dass sie immer ein offenes Ohr hatte und mir den Rücken freigehalten hat. Aber auch bei der Gruppe „Vorentwicklung und Innovationsmanagement“ und später der Gruppe „Technologieentwicklung Verbrennungs- und Elektromotoren“ möchte ich mich bedanken, insbesondere bei Dr. Holger Ziegele und Ulf Grüner, die mir den nötigen Freiraum zur Anfertigung der Arbeit gegeben haben. Hugo Großlercher danke ich für seine gut gepflegten Kontakte im Unternehmen, die vieles vereinfacht haben. Außerdem danke ich den Kollegen am Anton-Ditt-Bogen: Dr. Nigel Stothard, Stefan Ungar und Stefan Wandinger für die gute Zusammenarbeit und die technische Unterstützung.

Ein besonderer Dank gilt allen Mitarbeitern und Kollegen des BMWi-Projekts PEGASUS II (Förderkennzeichen: 03ET1187A). Fachlich danke ich insbesondere den Mitarbeitern am Fraunhofer IWS Dr. Volker Weihnacht und Stefan Makowski für die Bereitstellung der Schichten sowie den beigesteuerten Ideen. Mein Dank gilt Prof. Dr. Michael Moseler vom Fraunhofer IWM für die vielen Ideen, die auf seinen Simulationen beruhen. Für die zahlreichen Diskussionen zum Thema Schmierstoffe möchte ich mich bei Rolf Luther und Jürgen Rausch von der Firma Fuchs Schmierstoffe GmbH bedanken.

Des Weiteren gilt mein Dank den vielen Menschen, die an verschiedenen Instituten Messungen für mich durchgeführt haben und immer für Diskussionen offen waren: Dr. Suman Narayan (TU Darmstadt, Kontaktwinkelmessungen), Marcus Schulze (TU Darmstadt, AFM), Sabine Hesse (TU Darmstadt, Raman-Spektroskopie), Prof. Dr. Martin Dienwiebel (Fraunhofer IWM, TEM/EELS), Dr. Kirsten I. Schiffmann (Fraunhofer IST, Nanoindentation, SIMS), Dr. Michael Wahl (IFOS Kaiserslautern, ToF-SIMS) und Dr. Rolf Merz (IFOS Kaiserslautern, XPS).

Außerdem bedanke ich mich bei meinem Onkel Michael Krause für das Korrekturlesen der Arbeit. Ebenfalls möchte ich mich bei meiner Familie bedanken, die in allem was ich tue hinter mir steht.

Abschließend danke ich meinem Mann Ralf Wüsthoff dafür, dass er mir privat den Rücken freigehalten hat, wodurch ich auch an Abenden und Wochenenden an der Arbeit schreiben konnte, aber auch für die vielen gemeinsamen Unternehmungen und Reisen und dafür, dass er immer für mich da ist!